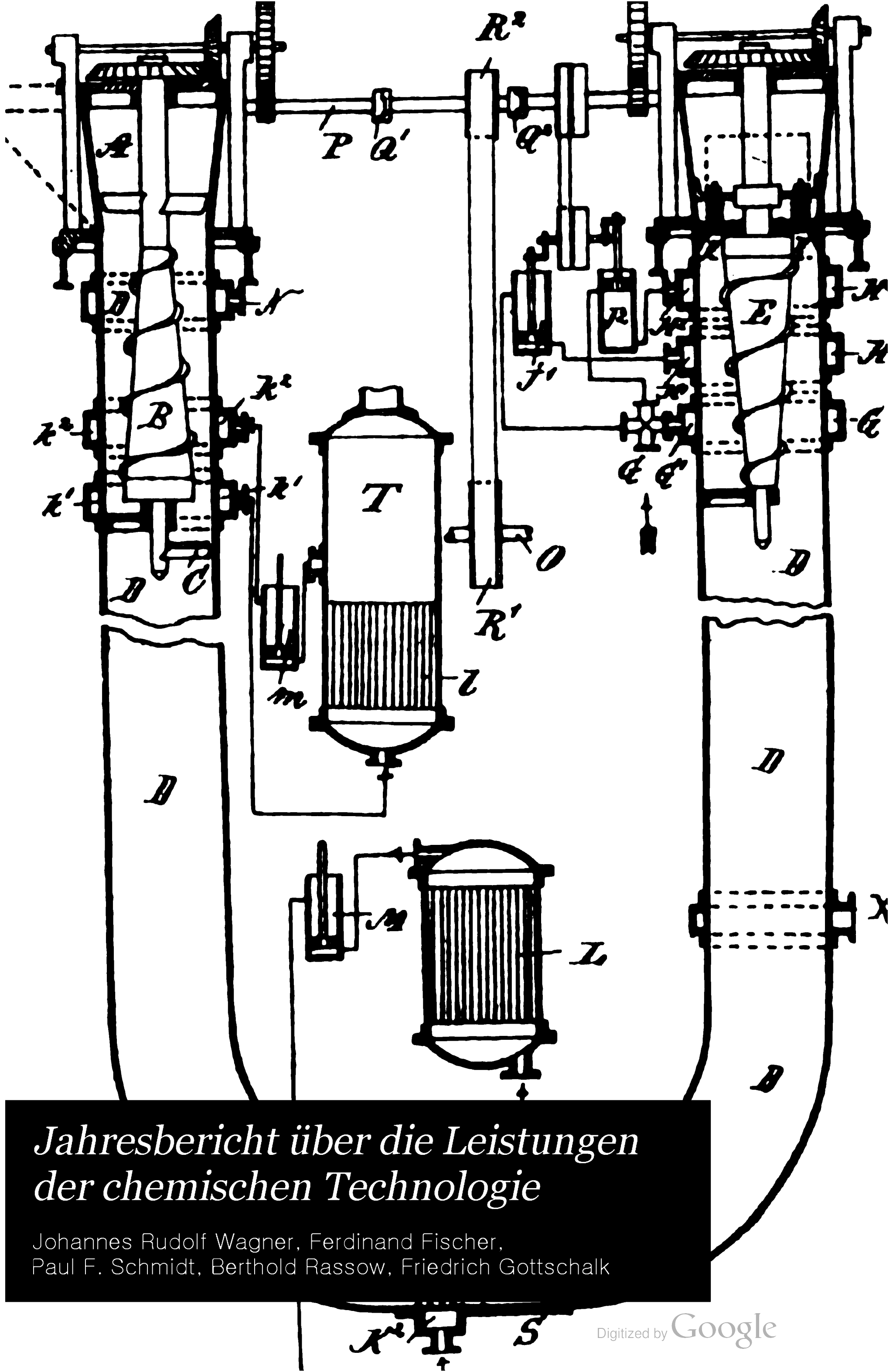
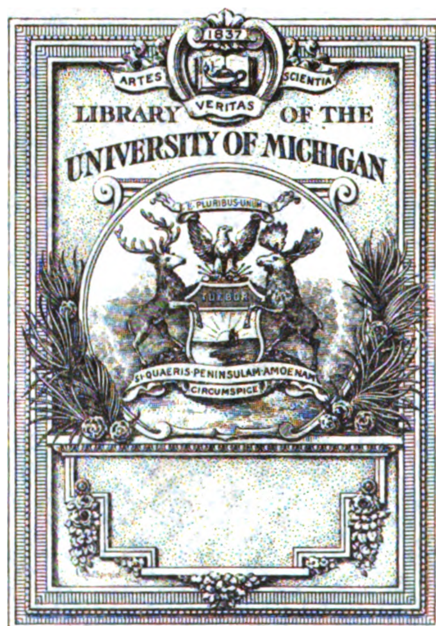
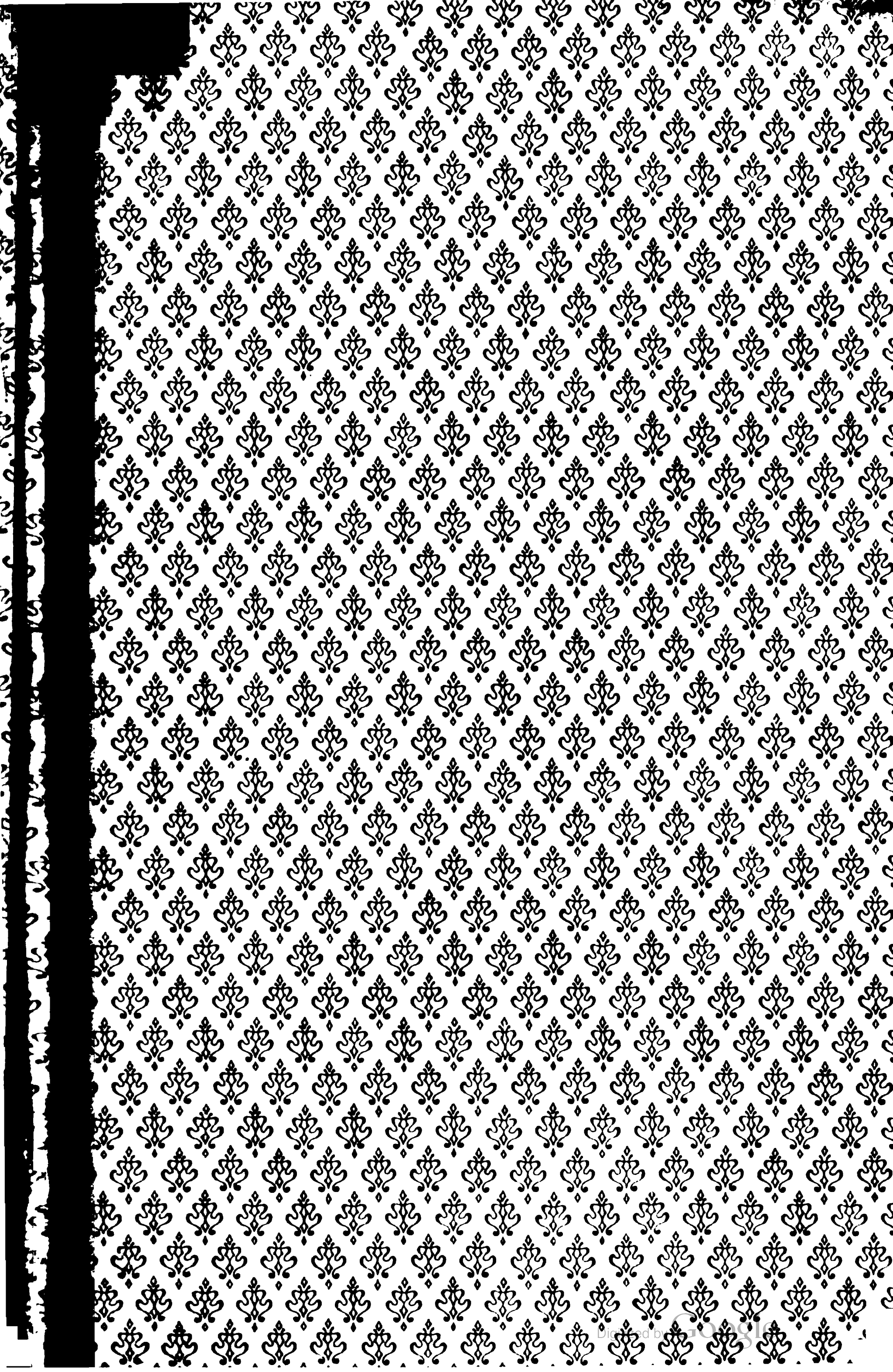

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie
Johannes Rudolf Wagner, Ferdinand Fischer,
Paul F. Schmidt, Berthold Rassow, Friedrich Gottschalk


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1903.

XLIX. Jahrgang oder Neue Folge XXXIV. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer
Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

2. Abtheilung: Organischer Theil.

Mit 72 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1904.

Inhalt.

— — -

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 5 bis 214.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

(Seite 215 bis 321).

III. Gruppe.

Gährungsgewerbe.

(Seite 322 bis 408.)

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

(Seite 409 bis 547.)

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 548 bis 602.)

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Acetylen (Halle)	*Acetyl.*
Alkohol (Berlin)	*Alk.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Landwirthschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de chimie et de physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Apothekerzeitung (Berlin)	*Apoth.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Baumaterialienkunde (Stuttgart)	*Baumat.*
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	*B. Brauer.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig)	*Berghzg.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Braunkohle	*Braunk.*
Brautechnische Rundschau (Leipzig)	*Brautechn.*
Brewer's Journal (The)	*Brew. J.*
Bulletin de l'Académie royale de Belgique	*Bull. Belg.*
— de l'Association belge des Chimistes	*Bull. Assoc.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - d'Encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
- - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
- - - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	*Bull. min.*
- - - Station agricole exp. de Gembloux	*Bull. Gembl.*
Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	*Bull. Fizice.*
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abtheil.	*C. Bakt.*
— für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
Chemikerzeitung	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemisches Centralblatt	*Chem. Centr.*
Chemische Revue	*Chem. Rev.*
Chemische Zeitschrift (Leipzig)	*Chem. Zft.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*

Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*
Deutsche Bierbrauer (Der)	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Kohlenzeitung	*D. Kohlen.*
— Metallindustriezeitung (Remscheid)	*D. Metall.*
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	*D. Zucker.*
Dingler's polytechnisches Journal	*Dingl.*
Eis und Kälte-Industrie	*Eiskälte*
Elektrochemical Industry	*Elektr. Ind.*
Elektrochemische Zeitschrift	*Elektrochem.*
Elektrotechnisches Echo	*Elektr. Echo.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrotechn.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New-York)	*Eng. Min.*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gasmotorentechnik (Berlin)	*Gasmot.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der)	*Gerber*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Hydrotekt (Der) (Berlin)	*Hydr.*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
Journal für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— für Landwirthschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de chimie physique (Genf)	*J. chimphys.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	*J. Metall.*
of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*
— of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*
— of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Landwirthschaftliche Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
— Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
Liebig's Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallarbeiter (Wien)	*Metallarb.*
Metallotechnische Revue (Berlin)	*Metall. Rev.*
Milchzeitung	*Milchzg.*
Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	*M. Berlin.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*

Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan*
Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie	*Oesterr. Woll.*
Oesterreichische Chemikerzeitung (Wien)	*Oesterr. Chemzg.*
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Oesterr. Bergh.*
Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	*Oesterr. Zucker.*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Pharmaceutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Rundschau (New-York)	*Ph. Rundsch.*
— Zeitung (Berlin)	*Pharmzg.*
— — für Russland	*Ph. Russ.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proc. of the Royal Soc. of London	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue de chimie industrielle (Paris)	*Rev. ind.*
— de chimie analytique appliquée (Paris)	*Rev. anal.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Schwäbische Bierbrauer (Der)	*Schwäb. Bier.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	*Stevens*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Tageszeitung für Brauerei (Berlin)	*Tagztg.*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Tekniske Forening (Copenhagen)	*Tekn. For.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*
Thonindustriezeitung	*Thonzg.*
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact.*
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	*Trudy russk.*
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Wasser (Das)	*Wasser.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*
Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)	*W. Papier.*
Wochenschrift für Brauerei	*W. Brauer.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Z. angew.*
— für analytische Chemie	*Z. anal.*
— für anorganische Chemie	*Z. anorg.*
— für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	*Z. Carbid.*
— für physikalische Chemie	*Z. physik.*
— für physiologische Chemie	*Z. physiol.*
— für Biologie	*Z. Biol.*

Zeitschrift für Hygiene	*Z. Hyg.*
— für angewandte Mikroskopie	*Z. Mikrosk.*
— für öffentliche Chemie	*Z. öffentl.*
— für Farben- und Textil-Chemie	*Z. Farben.*
— für das gesammte Brauwesen	*Z. Brauw.*
— für Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
— für Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen*
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	*Z. akad.*
— (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
— für die gesammte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*
— für die gesammte Kohlensäure-Industrie	*Z. Kohlensäure*
— für die gesammte Textilindustrie	*Z. Textil.*
— für comprimirte und flüssige Gase	*Z. Gase*
— für Elektrochemie	*Z. Elektr.*
— des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
— des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
— für praktische Geologie	*Z. Geol.*
— der deutschen geologischen Gesellschaft	*Z. geologisch.*
— für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
— für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel	*Z. Unters.*

Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Cubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Cubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

Alkoholpräparate und organische Säuren.

Zur Darstellung eines festen polymeren Chlorals aus dem durch Eintragen von wasserfreiem Aluminiumchlorid unter 40° in Chloral gewonnenen festen Product behandelt E. Erdmann (D.R.P. Nr. 139 392) dieses Product mit Wasser oder verdünnten Säuren. 100 Th. wasserfreies Chloral werden in ein mit kaltem Wasser gekühltes Thongefäss gegeben und unter gutem Rühren mit 7 Th. gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Die Temperatur steigt bald auf 30 bis 40°. Man sorgt durch entsprechende Kühlung dafür, dass sie 40° nicht überschreitet. Bald beginnt sich die Masse zu verdicken, im Laufe einer Stunde wird sie ganz fest. Das Rühren wird, so lange thunlich, fortgesetzt. Man lässt bis zum anderen Tage stehen, stösst dann die harte, weisse Masse heraus, zerreibt sie mit kaltem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, saugt auf dem Nutschfilter ab und wäscht gut mit Wasser, zuletzt mit Alkohol aus. Das Präparat wird dann bei mässiger Temperatur getrocknet.

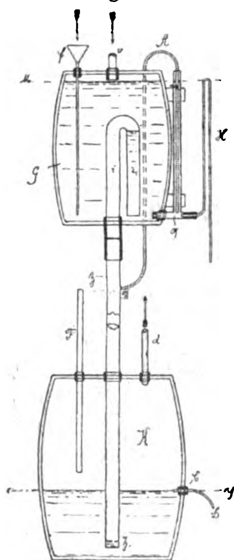
Die Prüfung von Aether bespricht ausführlich W. Wobbe (Apoth. 1903, 487).

Entleerung von Essiggut und Rückgussessig mittels eines einer Gruppe von Essigbildnern gemeinsamen Entleerungsgefässes. Nach H. Frings (D. R. P. Nr. 126 139 u. 128 954) ist über jedem Essigapparat ein Entleerungsgefäss aufgestellt, welches durch das periodische Entleeren zweier für die ganze Gruppe gemeinsamen Heberbehälter abwechselnd und selbstthätig mit Essiggut und Rückgussessig gefüllt wird und alsdann selbstthätig seinen jedesmal wechselnden Inhalt über den Apparat ergiesst.

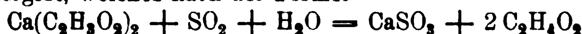
Nach fernerer Mittheilung desselben (D. R. P. Nr. 139 305) befindet sich im oberen Behälter *G* (Fig. 1 S. 6) ein Schenkelheber *i*, von grosser Lichtweite, dessen unterer Theil *Z* in die im Behälter *K* vorhandene Flüssigkeit eintaucht. Im unteren Theil von *G* ist ein T-Rohr *T* eingesetzt und in dessen Schenkel ein enger Heber *H* angeordnet. Das Rohrsystem *Z*, *i*, *i'* steht durch ein Rohr *A* mit dem Verticalschenkel

von *T* in Verbindung. Wird in den Behälter *G* Flüssigkeit eingebracht, so drückt diese zunächst die Luft in dem Rohrsystem *i'*, *i*, *Z*, *z* zusammen. Ist jedoch die Flüssigkeit in *G* bis zur Höhe der oberen Krümmung des Hebers *H* gestiegen, so zieht dieser selbstständig an und entleert den Verticalschenkel des Rohres *T*. In Folge dessen hört, da die Luft aus *z i*, *i'* durch *A* entweichen kann, der Gegendruck in diesem Rohrsystem auf, und der weite Heber *i*, *i'* hebert unter dem Druck der überstehenden Flüssigkeit ab, wodurch in den Behälter *G* Luft durch *v* mit Heftigkeit eingesaugt und aus dem Behälter *K* durch *d* plötzlich herausgepresst und dadurch das plötzliche Entleeren der Essiggutbehälter in die Essigbildner bewirkt wird.

Fig. 1.



Zur Darstellung concentrirter Essigsäure aus Calciumacetat und Schwefeldioxyd löst man nach E. A. Behrens (D. R. P. Nr. 146 103) Calciumacetat in starker, mindestens 50proc. Essigsäure und leitet in die Essigsäure vorher oder nachher Schwefeldioxyd im Ueberschusse ein. Die Ausführung kann z. B. in der Weise geschehen, dass zunächst ein Theil starker Essigsäure von mindestens 50 Proc. $C_2H_4O_2$, am besten aber Eisessig, mit $^1/_5$ seines Gewichts an Schwefeldioxyd gesättigt und alsdann ungefähr $^1/_2$ Th. essigsaurer Kalk eingetragen wird. Dieses Gemisch überlässt man einige Stunden lang sich selbst, während welcher Zeit langsam gerührt wird. Nachdem die Zersetzung vollendet ist, wird zum zweiten Male eine gleiche Menge Schwefeldioxyd in das Gemisch eingeleitet und nochmals die entsprechende Menge von essigsaurem Kalk zugesetzt. Nach vollendeter Umsetzung ist ein dünner Schlamm entstanden. Die Trennung der abgeschiedenen und zugesetzten Essigsäure von Calciumsulfit geschieht durch Abfiltriren oder Schleudern oder durch Destillation. — Bei der Destillation geht in Folge des Entweichens von Schwefeldioxyd aus der kochenden Essigsäure eine theilweise Rückzersetzung des Calciumsulfids vor sich. Da jedoch ein geringer Gehalt der Essigsäure an Schwefeldioxyd genügt, um die weitere Auflösung des Calciumsulfits zu verhindern, und in Folge der verhältnissmässig geringen Menge an Essigsäure sich nur wenig Schwefeldioxyd zu entwickeln braucht, um diese Concentration zu erlangen, so beschränkt sich der Verlust auf etwa 1 Proc. Die Verwendung von Eisessig wird dadurch ermöglicht, dass der Holzkalk selbst das Wasser hergibt, welches nach der Formel



$$Ca(C_2H_3O_2)_2 + SO_2 + H_2O = CaSO_3 + 2\,C_2H_4O_2$$

für die Umsetzung erforderlich ist, denn der Holzkalk (82proc. Handelswaare) enthält mindestens 10 Proc. Wasser. Es genügen aber für die

Umsetzung von 82 Th. Calciumacetat mit Schwefeldioxyd 9,34 Th. Wasser. Folglich braucht nicht noch Wasser hinzugefügt zu werden.

Zur Herstellung von Essigsäure u. dgl. hat nach H. Untiedt (D. R. P. Nr. 137 650) das Destillationsgefäss *a* (Fig. 2 u. 3) die Form eines doppelwandigen, mit Deckeln *b* versehenen liegenden

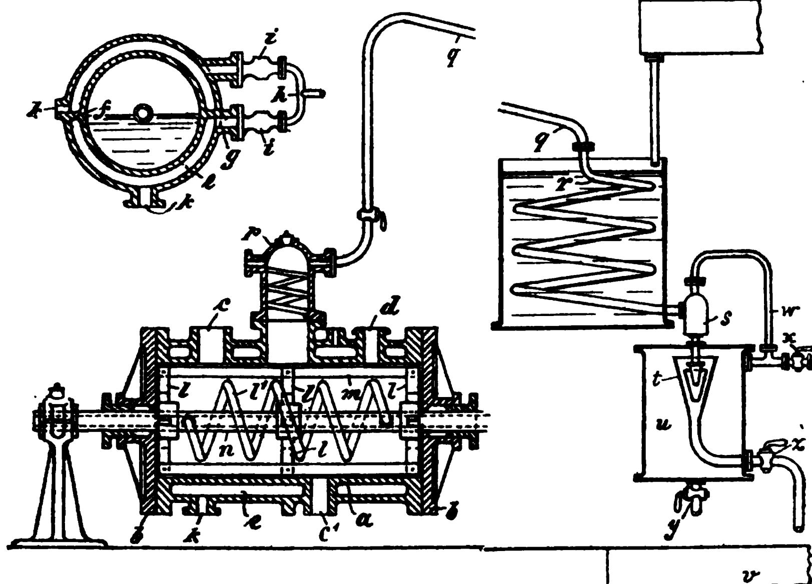


Fig. 3. Fig. 2.

Cylinders. Durch einen Stutzen *c* wird z. B. bei der Benutzung zur Essigsäuredarstellung das Calciumacetat eingeführt und durch einen Stutzen *d* die Säure eingefüllt, wonach beide Stutzen geschlossen werden. Stutzen *c* kann bei anderer Verwendung als Mannloch dienen. Ferner wird unten ein Ablassstutzen c^1 angebracht. Der Mantelraum *e* ist durch eine wagrechte Scheidewand *f* in zwei Abtheilungen getrennt. Beiden Abtheilungen wird durch Stutzen *g* aus einer Rohrleitung *h* Dampf zugeführt. Für jede Abtheilung ist ein Dampfregelventil *i* angebracht, so dass die Dampfspannung in beiden Abtheilungen unabhängig von einander geändert werden kann. Füllt man das Destillationsgefäss gerade bis zur Höhe der Scheidewand *f*, so wirkt die obere Abtheilung des Heizraumes auf den Gasinhalt und die untere Abtheilung auf den Flüssigkeitsinhalt. Durch Stutzen *k* entweicht das Condenswasser und der Abdampf. — Im Innern des Destillationsgefässes ist ein Rührwerk angebracht, bestehend aus auf einer durch Zahnrad getriebenen Welle befestigten radialen Armen, an denen axiale Rührarme *m* befestigt sind.

Durch das Rührwerk wird bewirkt, dass die Masse sich schnell und gut mischt und an den Wänden und zum Theil auch in der Mitte des Apparates in steter fortschreitender Bewegung gehalten wird, wodurch Festbrennen der Masse verhindert wird. Ferner werden Theilchen der Masse durch das Rührwerk in den oberen Gasraum geführt und fallen zurück. Dabei unterliegen sie der Heizwirkung des Dampfes der oberen Heizfläche, wodurch das Abtreiben der flüchtigen Bestandtheile gefördert wird. Mit der hohlen Welle des Rührwerkes kann noch ein Schlangenrohr verbunden werden, welches von einer durch die Welle zugeleiteten Heiz- oder Kühlflüssigkeit durchströmt wird und gleichzeitig die Rührwirkung unterstützt. Das Rührwerk befördert ferner das Aufsteigen der Dämpfe in den Helm *p*, von wo sie durch das mit Hahn versehene Uebersteigrohr *q* der in einem von Wasser durchströmten Kühlgefäss liegenden Rohrschlange *r* zugeführt werden. Im Helm wird eine Spiralfläche angebracht, die mitgerissene Flüssigkeitstheilchen aus dem Gasstrom abscheidet und verhindert, dass am Ende des Abtriebes etwa kleine Theilchen vom Rückstand der Füllmasse in fester oder staubförmiger Form mit in das Uebersteigrohr herübergerissen werden und eine Verstopfung herbeiführen. An die Rohrschlange *r* schliesst eine Vacuumkammer *s* an, in welcher entweder durch das Condensat selbst oder auch in beliebiger anderer Weise ein theilweises Vacuum erzeugt wird.

Zur Bestimmung von Mineralsäuren in Essigsäure und Essig versetzt P. Schidrowitz (Anal. 28, 233) die Probe mit gleichen Theilen Alkohol und titrirt mit $^1/_{10}$ Natronlauge und Methylorange.

Darstellung von Oxalaten der Alkalien aus den entsprechenden Formiaten. Nach Elektrochemische Werke (D. R. P. Nr. 144 150) gibt das Verfahren des Pat. 111 078 (J. 1900, 5) höchstens 80 Proc. Ausbeute, so dass das alte Verfahren mit Sägemehl und Kalilauge noch vortheilhafter ist. Ausserdem kommt noch in Betracht, dass man nach diesem Verfahren eine grosse Menge Soda beizumischen und wieder zurück zu gewinnen hat, beträchtlich mehr als das angewendete Formiat. Will man z. B. 10 hk Formiat verarbeiten, so muss man hierzu 125 hk Soda beimischen, dann wieder diese verhältnissmässig übergrosse Menge auslösen, die Lauge eindampfen und das ausgeschiedene Salz calciniren, und so den Gestehpreis des Oxalates ganz wesentlich in die Höhe drücken. Folgende Versuche sind mit einer Beimischung von Oxalat gemacht. Das Alkali der angewendeten Salze war stets Natron, da Kali seines höheren Preises wegen für die technische Oxalatdarstellung nicht in Betracht kommt, so lange man mit dem billigen Natronsalz auskommen kann. Die Versuchszahlen lassen erkennen, dass die Oxalatmethode sogar eine bedeutend höhere und gleichmässigere Ausbeute ergibt, so dass schon aus diesem Grunde ersterer Methode der Vorzug vor der letzteren zu geben ist.

Formiat	Oxalat	Temperatur	Ausbeute	Dauer des Versuchs
20,5 k	5,0 k	420°	94,0 Proc.	— Std. 55 Min.
15,2 „	3,8 „	420°	91,9 „	— „ 45 „
102,4 „	25,6 „	420°	90,1 „	8 Chargen à 16 k Mischung, Gesammtdauer 7 Std. 30 Min.
6,4 „	1,6 „	420°	89,5 „	1 Std. — Min.
6,4 „	1,6 „	430°	91,0 „	— „ 40 „
4,0 „	3,0 „	420°	91,3 „	— „ 30 „
4,0 „	2,0 „	420°	90,8 „	— „ 30 „
6,4 „	1,6 „	420°	89.4 „	1 „ — „
6,0 „	3,0 „	420°	91,8 „	1 „ — „
6,0 „	4,5 „	420°	93,1 „	1 „ — „
6,0 „	4,5 „	420°	95,2 „	1 „ — „
6,0 „	4,5 „	420°	98,9 „	1 „ — „

Zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen bez. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen der Carbonsäuren unterwirft M. Moest (D. R. P. Nr. 138442) die Salze von aliphatischen und solchen aromatischen Carbonsäuren, welche die Carboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette enthalten, bei Gegenwart anorganischer Salze, ausgenommen diejenigen Salze, welche wie die Haloide und Nitrite schädliche Producte an der Anode liefern, der Elektrolyse. — Eine Lösung, welche im Liter 180 g Natriumacetat und 200 g Natriumperchlorat enthält, dient als Elektrolyt. Die Elektroden bestehen aus Platin. Die anodische Stromdichte beträgt 5 bis 20 Amp. auf 1 qdc, die Temperatur 15 bis 30°. Man neutralisirt den durch die Zersetzung des Acetats allmählich alkalisch werdenden Elektrolyten vortheilhaft von Zeit zu Zeit mit Essigsäure. Bewegen der Flüssigkeit wirkt günstig. Nach Beendigung des Versuches destillirt man den Alkohol ab. Den Destillationsrückstand gibt man wieder in die Zelle zurück. Bei einer Stromstärke von 10 Amp. betrug die Dauer der Elektrolyse 10 Stunden, die Menge des dabei gebildeten Methylalkohols 34 g oder 37 Proc. der Theorie. — Als Elektrolyt dient eine wässerige Lösung, welche in 100 cc 8 g Natriumsulfat und 10 g Natriumacetat enthält. Als Kathode verwendet man Nickel, als Anode Platinblech; die Elektroden sind so eingerichtet, dass sie zugleich als Rührer dienen. Die anodische Stromdichte beträgt 10 bis 20 Amp. auf 1 qdc, die Temperatur etwa 20°. Man neutralisirt zeitweise den alkalisch werdenden Elektrolyten, doch ist die Gegenwart nicht zu beträchtlicher Mengen von Alkali bez. Alkalicarbonaten nicht von Nachtheil. — Eine Lösung, bestehend aus 100 g isobuttersaurem Natrium (Conc. 1 : 1) und 96 g Natriumperchlorat (Conc. 1,5 : 1) kommt in den Anodenraum einer Zelle, welche im Kathodenraum Sodalösung enthält. Die Elektroden bestehen aus Platinblech; die Stromdichte ist etwa 30 bis 40 Amp. auf 1 qdc. Auf dem Elektrolyten scheidet sich alsbald eine Oelschicht ab, welche im Wesentlichen nur aus Aceton neben geringeren Mengen Isopropylalkohol besteht. Dieselben Producte finden sich natürlich auch gelöst im Elektrolyten und werden in bekannter Weise hieraus isolirt. Bei einer Stromstärke von 10 Amp. wurde der Versuch 10 Stunden lang fortgesetzt. Die Ausbeute

an Aceton beträgt etwa 40 Proc. der Theorie. — Im Anodenraum einer Zelle befinden sich 120 g bernsteinsaures Natrium (Conc. 1 : 1) und 110 g Natriumperchlorat (Conc. 1 : 1,5). Im Kathodenraum befindet sich Kaliumcarbonat. Die Elektroden bestehen aus Platin. Die Stromdichte ist etwa 30 bis 40 Amp. auf 1 qdc. Nach Beendigung des Versuches lassen sich aus dem Elektrolyten reichliche Mengen Hydroxylsäure (β-Oxypropionsäure) isoliren. Der Process ist hier also so verlaufen, dass nur eine Carboxylgruppe durch Hydroxyl ersetzt worden ist, während die zweite intact blieb, aber dem Wesen nach



$$\begin{array}{l} COOK \\ | \\ CH_2 . CH_2 . \overline{COO} + \overline{OH} = KOOC . CH_2 . CH_2OH + CO_2 \end{array}$$

verläuft die Reaction genau so wie bei der Bildung des Methylalkohols. — Handelt es sich um aromatische Säuren, so befindet sich in einer Zelle ein Gemenge von gleichen Molecülen Natriumperchlorat und phenylessigsaurem Natrium (Conc. 1 : 1). Die Elektroden bestehen aus Platin; die Stromdichte ist etwa 25 Amp. auf 1 qdc. Nach Beendigung des Versuches isolirt man den gebildeten Benzaldehyd (neben Benzylalkohol) in bekannter Weise.

Für Herstellung von Jodoform aus Aceton empfiehlt H. Abbott (J. of phys. Chem. 7, 83) Stromdichte nicht mehr als 1,35 Amp. auf 1 qdc, Temperatur 75°, Anodenlösung 6 g Na_2CO_3, 10 g KJ, 100 cc H_2O, 5,5 cc Aceton, welch letzteres in Portionen von 0,5 cc alle 10 Minuten während der Elektrolyse zugeführt wird, 46,88 Proc. des Acetons werden dabei in Jodoform umgewandelt.

Darstellung reiner Milchsäure. Nach C. N. Waite (D. R. P. Nr. 140 319) bestehen die gewöhnlichen Unreinigkeiten, welche in der Rohmilchsäure sich vorfinden, in unvergohrenem Zucker, Gummi, Stickstoffverbindungen, Spuren von Kalk, Salzen, Theer, Farbstoffen u. s. w. Man mischt eine wässerige Lösung der Rohmilchsäure mit Amylalkohol und lässt alsdann absetzen, wobei der Alkohol, welcher für die gewöhnlichen Unreinigkeiten kein Lösungsmittel ist, obenauf schwimmt und die Milchsäure frei von allen Unreinigkeiten, mit Ausnahme einer Spur von Farbstoff, in Lösung enthält. Wenn auf diese Weise gleiche Mengen von Rohsäure und Amylalkohol nach der Mischung sich geschieden haben, so enthält der Amylalkohol ungefähr $^1/_2$mal mehr Säure als in der wässerigen Lösung enthalten ist. Die obere Schicht der alkoholischen Lösung wird abgezogen und die zurückbleibende Menge Rohsäure mit neuem Amylalkohol versetzt. Nach dem Stehenlassen wird die alkoholische Lösung wieder abgezogen und dies so lange wiederholt, bis alle in der unreinen wässerigen Lösung enthaltene Milchsäure ausgeschieden ist. Die wässerige Lösung wird alsdann erhitzt, um den gelösten Alkohol wieder zu gewinnen. — Um die reine Milchsäure aus der alkoholischen Lösung zu gewinnen, versetzt man die Lösung mit reinem Wasser und destillirt in Gegenwart von Wasserdampf, wobei der Alkohol wieder gewonnen wird und die Milchsäure in reiner wässeriger Lösung

zurückbleibt. Diese Lösung wird alsdann concentrirt, während die Spur von Farbstoff durch Knochenkohle entfernt werden kann. Man kann auch die alkoholische Lösung wiederholt mit reinem Wasser waschen, welchem der Alkohol die Milchsäure abgibt, und zwar in dem Verhältniss, dass 2 Th. Milchsäure im Wasser und 1 Th. im Alkohol zurückbleibt, wenn gleiche Mengen von jedem genommen werden. Der von der freien Milchsäure abgeschiedene Amylalkohol kann für einen neuen Process verwendet werden. Die gereinigte wässerige Lösung kann, wie bereits bemerkt, durch Einkochen concentrirt und durch Knochenkohle entfärbt werden. — Man kann auch den Amylalkohol in ununterbrochenem Strom durch eine Reihe von mit Rohmilchsäure gefüllte Behälter hindurchfliessen lassen, so dass aus dem letzten Behälter milchsäurereicher Amylalkohol abfliesst. Wenn der erste Behälter, in welchen der frische Amylalkohol eintritt, von seiner Milchsäure befreit ist, wird er entleert, mit einer neuen Menge Rohmilchsäure gefüllt und tritt dann als letzter in die Reihe der Behälter. In Folge dieser systematischen Aussaugung fliesst die hochconcentrirte alkoholische Milchsäurelösung ununterbrochen ab. Am besten arbeitet man mit Rohsäurelösung, welche ungefähr 30 Proc. Milchsäure enthält. Beim umgekehrten Process, bei welchem die reine Milchsäure aus ihrer alkoholischen Lösung gewonnen wird, lässt man reines Wasser durch eine Reihe von Behältern, welche die alkoholische Lösung enthalten, laufen, wobei alsdann hochconcentrirte wässerige Milchsäurelösung aus dem letzten Behälter abfliesst, so dass auch hier systematisches Auswaschen des Alkohols stattfindet.

Verfahren zur Darstellung von Aceton aus Acetaten von Wenghöffer (D. R. P. Nr. 144 328) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Salze in ganz oder theilweise gelöstem Zustande in den auf der Zersetzungstemperatur erhaltenen Zersetzungsapparat eingeführt werden.

Verfahren zur Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer Carbonsäuren der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 146 690) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die betreffende Carbonsäure oder deren Salze mit Salzen der Chlorsulfonsäure behandelt. — Zur Darstellung von Essigsäureanhydrid werden 150 Th. chlorsulfonsaures Natron mit 170 Th. wasserfreiem Natriumacetat gut gemischt und dann erwärmt; bei etwa 70° tritt die Reaction unter starker Wärmeentwickelung ein, wobei ein Theil des Anhydrids überdestillirt. Der Rest wird durch weiteres Erhitzen auf etwa 200 bis 250° abgetrieben. — Statt des chlorsulfonsauren Natrons können die entsprechenden Mengen anderer Salze der Chlorsulfonsäure verwendet werden: z. B. 170 Th. des Kalium-, 150 Th. des Calcium- oder 200 Th. des Baryumsalzes. — Zur Darstellung von Acetylchlorid werden 300 Th. chlorsulfonsaures Natron mit 100 Th. möglichst wasserfreiem Eisessig angeteigt. Beim Erhitzen destillirt Acetylchlorid über. — Zur Darstellung von Benzoylchlorid werden 170 Th. chlorsulfonsaures Natron mit 150 Th. wasserfreiem benzoë-

saurem Natron zusammengemischt. Die innige Mischung wird darauf direct oder unter Rühren erhitzt, worauf das Benzoylchlorid überdestillirt. — Zur Darstellung von Benzoësäureanhydrid werden 180 Th. chlorsulfonsaures Natron mit 300 Th. trockenem benzoësaurem Natron sorgfältig gemischt und erhitzt, wobei das Benzoësäureanhydrid in das Destillat übergeht. — Zur Darstellung von Benzoylchlorid werden 200 Th. chlorsulfonsaures Natron mit 100 Th. wasserfreier Benzoësäure innigst gemischt und die Mischung unter Rühren so lange erhitzt, bis alles Benzoylchlorid überdestillirt ist. — Zur Darstellung von Acetylchlorid werden 180 Th. chlorsulfonsaures Natron mit 80 Th. essigsaurem Natron (wasserfrei) gemischt und erwärmt. Das gebildete Acetylchlorid destillirt in der Hauptsache bereits durch die bei der Umsetzung frei werdende Wärme.

Verfahren zur Arylirung von α-Aminonitrilen und deren Derivaten der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 142 559) besteht darin, dass man dieselben mit primären bez. alkylsubstituirten secundären Amidoverbindungen der Benzolreihe bei Gegenwart oder Abwesenheit von Säure behandelt. — 1 Th. salzsaures Amidoacetonitril, $HCl.NH_2.CH_2.CN$, wird in etwa 2 Th. Wasser gelöst, alsdann 1 Th. Anilin und etwa 1 Th. Alkohol zugesetzt, so dass eine klare Lösung entsteht. Diese wird darauf mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, schliesslich der Alkohol abdestillirt und das ausgeschiedene Oel durch Waschen mit Salzsäure von unverändertem Anilin befreit. Es erstarrt beim Abkühlen nach kurzer Zeit und erweist sich als Anilidoacetonitril, $C_6H_5.NH.CH_2.CN$, welches leicht durch Umlösen aus Aether in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 43° erhalten werden kann. Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:

$$HCl.NH_2.CH_2.CN + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH.CH_2.CN + NH_4Cl.$$

56 Th. Amidoacetonitril, $NH_2.CH_2.CN$, werden in etwa 500 Th. Wasser gelöst und mit 93 Th. Anilin unter gutem Rühren auf dem Wasserbad mehrere Stunden erwärmt. Unter Ammoniakentwickelung erfolgt die Bildung des Anilidoacetonitrils, welches durch Waschen mit Salzsäure gereinigt wird. — 18,5 Th. salzsaures Amidoacetonitril, 40 Th. Wasser, 21,4 Th. p-Toluidin und 40 Th. Alkohol werden wie im 1. Beispiel zur Reaction gebracht. Es entsteht das bekannte p-Toluidoacetonitril $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CN$ vom Schmelzp. 61°, welches durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure das charakteristische Amid $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CO.NH_2$ vom Schmelzp. 168° liefert. — 18,5 Th. salzsaures Amidoacetonitril, 40 Th. Wasser, 24,2 Th. Aethylanilin $C_2H_5.NH.C_6H_5$ und 60 Th. Alkohol werden wie im 1. Beispiel behandelt. Man erhält das noch unbekannte Aethylanilidoacetonitril $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>N-CH_2.CN$ in Form eines farblosen, bei 183° und 20 mm unzersetzt siedenden Oeles, welches in der Kälte zu grossen, farblosen Krystallen erstarrt, deren Schmelzpunkt bei etwa 24° liegt und welches beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure zunächst das ebenfalls

neue Amid $\frac{C_2H_5}{C_6H_5}>N-CH_2.CO.NH_2$ ergibt, welches bei etwa 114° schmilzt. An Stelle von Amidoacetonitril können in gleicher Weise andere α-Amidonitrile, wie α-Aminopropionitril, α-Aminophenylacetonitril $C_6H_5CH<^{NH_2}_{CN}$ u. s. w., Anwendung finden. Ebenso lassen sich in allen Fällen andere aromatische Amidoverbindungen der Benzolreihe verwenden. — 70 Th. Aminopropionitril $CH_3.CH<^{NH_2}_{NC}$ werden mit 270 Th. Wasser, 129,5 Th. salzsaurem Anilin und 20 Th. Anilin 12 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, dann nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert und mit Wasser gewaschen. Aus Ligroin umkrystallisirt, zeigt das so erhaltene α-Anilidopropionitril $C_6H_5.NH.CH<^{CH_3}_{CN}$ den Schmelzpunkt 92°. — 16,8 Th. salzsaures α-Aminophenylacetonitril $C_6H_5.CH<^{NH_2}_{CN}$ werden am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung mit 9,3 Th. Anilin 3 bis 4 Stunden gekocht, dann nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Chlorammonium der Alkohol verjagt. Das rückständige Reactionsproduct, durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt, zeigt den bekannten Schmelzp. 84 bis 85° des Phenylanilidoessigsäurenitrils $C_6H_5.NH.CH<^{C_6H_5}_{CN}$. — 30,8 Th. salzsaures Amidoacetonitril werden in 60 Th. Wasser gelöst, zu einer concentrirten Lösung von 53 Th. anthranilsaurem Natron hinzugefügt und auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt. Die anfangs ausgeschiedene Anthranilsäure geht rasch in Lösung. Wenn alle Anthranilsäure verschwunden ist, wird das Reactionsproduct mit Salzsäure gefällt und die so erhaltene ω-Cyanmethylanthranilsäure in bekannter Weise gereinigt.

Trennung des Glykokolls und seiner Homologen von anorganischen Verbindungen. Nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning kommen zur Darstellung des Glykokolls in der Praxis hauptsächlich zwei Verfahren in Betracht: 1. die Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure und 2. die Einwirkung von Ammoniak auf das Nitril der Glykolsäure und Verseifen des so entstehenden Amidoessigsäurenitrils mit Alkalien. Das Glykokoll entsteht in reichlicher Ausbeute, jedoch stets neben Alkali- oder Erdalkalisalzen anorganischer Säuren, namentlich neben Salmiak, Kochsalz u. s. w., wodurch seine Reindarstellung bedeutend erschwert wird. Es wurde nun gefunden, dass man die technisch leicht erhaltbaren Gemenge von Glykokoll und den Chloriden bez. Sulfaten des Natriums oder Kaliums mittels Glycerin bequem trennen kann. Glykokoll löst sich nämlich schon bei Wasserbadtemperatur reichlich in Glycerin auf, während die erwähnten anorganischen Salze darin unlöslich sind. — Man lässt eine Lösung von 10 k Monochloressigsäure in 5 *l* Wasser

unter starkem Schütteln einfliessen in 120 *l* Ammoniak, spec. Gew. 0,913. Nach 24stündigem Stehen fügt man eine der angewendeten Chloressigsäure äquivalente Menge Natriumhydroxyd, d. h. etwa 4,5 k, oder Kaliumhydroxyd, d. h. etwa 7,5 k hinzu, verjagt das überschüssige Ammoniak, dampft ein und trocknet das zurückbleibende, annähernd moleculare Gemenge von Glykokoll und Chlornatrium bez. Chlorkalium vollkommen bei etwa 110°. Oder es wird die aus käuflichem Formaldehyd und Blausäure dargestellte, 30- bis 40proc. Methylencyanhydrinlösung mit dem fünffachen Volumen 30proc. Ammoniakwassers versetzt und nach 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit Natronlauge in berechneter Menge verseift. Nach vollzogener Verseifung fügt man eine der angewendeten Alkalilaugemenge äquivalente Menge verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, verjagt das unverbrauchte Ammoniak und trocknet das zurückbleibende Gemenge von Glykokoll und Kochsalz (Chlorkalium) bez. Glykokoll und Natrium- (Kalium-) Sulfat vollkommen bei etwa 110 bis 120°. — In einem passenden, mit Rührwerk versehenen und mittels eines Oelbades heizbaren Gefässe wird das trockene, feingemahlene Glykokoll-Salzgemenge mit etwa der zehnfachen Menge möglichst hochprocentigen Glycerins versetzt, worauf man unter Rühren die Temperatur auf etwa 100 bis 150° steigert. Hierbei geht das Glykokoll in Lösung, während das anorganische Salz ungelöst zurückbleibt. Nach mehrstündigem Erhitzen stellt man das Rührwerk ab und lässt erkalten. Hierbei setzt sich das anorganische Salz rasch als feste Kruste am Boden des Gefässes an, worauf man die noch warme Glykokoll-Glycerinlösung abzieht. Man dampft entweder das Glycerin im luftleeren Raume oder im überhitzten Wasserdampfstrome ab, oder man fällt das Glykokoll aus der Glycerinlösung mit Alkohol oder Holzgeist aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder aus wässerigem Alkohol zeigen die so gewonnenen Producte die bekannten Eigenschaften des Glykokolls. — Für manche Zwecke, so z. B. für die Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure bez. von Indigo aus Glykokoll und o-Chlorbenzoësäure, kann man von der Abscheidung des Glykokolls aus der Glycerinlösung absehen und unmittelbar mit dieser Lösung arbeiten. — Das Verfahren kann nun ebenfalls in seinem vollen Umfange zur Anwendung gelangen, wenn es sich um die Darstellung bez. Abscheidung der stickstoffalkylirten Glykokolle handelt.

Zur Darstellung von Oxysäurenitrilen aus Ketonen oder Ketone enthaltenden Gemischen behandelt H. Bucherer (D. R. P. Nr. 141 509) die Ausgangsmaterialien mit concentrirten Bisulfitlösungen und führt die so entstandenen Bisulfitverbindungen, nach vorheriger Abscheidung in fester Form oder nach vorheriger Abtrennung von Verunreinigungen, durch die Einwirkung wässeriger Lösungen von Cyaniden in die Nitrile über. 58 g Aceton werden mit 260 g Bisulfitlösung von 40 Proc. $NaHSO_3$-Gehalt ersetzt und dadurch in die Verbindung $(CH_3)_2 : C(OH) . SO_3Na$ übergeführt. Zu der so erhaltenen, auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten Lösung gibt man eine Auf-

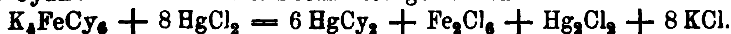
lösung von 67 g Cyankalium, 98proc., in wenig Wasser. Es findet alsbald die Abscheidung eines leicht beweglichen Oeles, des Nitrils $(CH_3)_2 : C(OH) . CN$, statt, wobei eine geringe Erwärmung der Reactionsflüssigkeit zu bemerken ist. Die Umsetzung ist innerhalb weniger Minuten vollendet. Man lässt noch kurze Zeit stehen und trennt darauf in bekannter Weise das oben aufschwimmende Nitril von der specifisch schweren wässerigen Salzlösung. — Bei den im sog. „Acetonöl" enthaltenen Ketonen lässt sich die Abtrennung des gegenüber Bisulfit nicht reactionsfähigen Antheiles in sehr einfacher Weise mit der Darstellung der Nitrile gemäss vorliegendem Verfahren vereinigen: Nachdem man zunächst durch Vorversuche die Menge des Acetonöles festgestellt hat, die erforderlich ist, um z. B. 1 Mol. Bisulfit zu binden, bringt man Bisulfitlösung und Acetonöl in entsprechendem Verhältniss zusammen, schüttelt einige Zeit durch, bis eine weitere Abnahme des Acetonöles nicht mehr stattfindet, lässt absitzen, trennt das nicht absorbirte Oel ab und versetzt die nunmehr erhaltene Lösung der Bisulfitverbindungen, wie in Beispiel 1, mit der entsprechenden Menge der Cyankaliumlösung. Es findet auch in diesem Falle eine sofortige Abscheidung der ölförmigen Nitrile statt, welche nach kurzem Stehen von der wässerigen Sulfitlösung abgehoben werden.

Bestimmung der Citronensäure. Nach O. v. Spindler (Chemzg. 1903, 1263) ist die krystallinische Fällung des Tricalciumcitrates in kochender Lösung selbst in concentrirten Lösungen und bei Gegenwart von Chlorammonium nicht quantitativ, wie bisher angenommen wurde, und daher die Kalkmethode zur Bestimmung der Citronensäure ganz unzuverlässig, da die Menge des Niederschlages von dem Volumen der Lösung abhängig ist. Das Tricalciumcitrat $+ 4 H_2O$ verliert langsam schon bei 100° Krystallwasser. Dieses Salz enthält, wenn durch Neutralisation von Citronensäure mit $Ca(OH)_2$ gewonnen, stets etwas mehr Calcium, als der Theorie entspricht.

Cyanverbindungen.

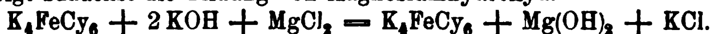
Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Seeschlick von Knublauch (D. R. P. Nr. 139 859) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Schlick, nach Zumischung von Kohle oder kohlenstoffhaltigem Material zwecks Vermeidung eines Zerfalles der Stickstoffsubstanz in werthlose Producte, auf Temperaturen von 75° und darüber erhitzt wird.

Zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen enthaltenden Massen behandelt W. Feld (D. R. P. Nr. 141 024) die neutralen oder sauren Massen mit Quecksilberchlorid bez. solches gebenden Mischungen, worauf das gebildete Quecksilbercyanid nach weiterem Zusatz von Säuren o. dgl. zersetzt bez. der Cyanwasserstoff durch Destillation gewonnen wird. Z. B.



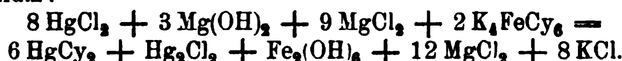
$$K_4FeCy_6 + 8\,HgCl_2 = 6\,HgCy_2 + Fe_2Cl_6 + Hg_2Cl_2 + 8\,KCl.$$

Wird eine Masse verarbeitet, welche freie Säure enthält, so entwickelt sich aus dem gebildeten Quecksilbercyanid direct während des Aufschliessens Cyanwasserstoffsäure. Liegen unlösliche Eisencyanverbindungen, z. B. Berliner Blau vor, so ist es zweckmässig, die unlöslichen Eisencyanverbindungen zunächst durch Behandlung mit Alkali oder Erdalkalihydraten in lösliche Verbindungen überzuführen, da die Zersetzung des Berliner Blau durch Quecksilberchlorid nur langsam verläuft. — Bei der Verarbeitung alkalischer Massen müssen dieselben durch Zusatz von Säuren neutral oder sauer gemacht werden, um die Verarbeitung zu ermöglichen. Besser ist es, bei alkalischen Massen die Behandlung mit Quecksilberchlorid in Gegenwart eines Ueberschusses solcher Salze auszuführen, deren Hydrate, Oxyde, Carbonate aus der Quecksilberchloridlösung Quecksilber oder Quecksilberverbindungen nicht auszuscheiden vermögen. Derartige Salze sind diejenigen des Magnesiums, Zinks, Aluminiums, Mangans. Die Hydroxyde, Oxyde und Carbonate der gekennzeichneten Salze fällen kein Quecksilberoxyd aus dem Quecksilberchlorid, besonders dann nicht, so lange noch unzersetztes Salz vorhanden ist. Man vermischt die Salze mit der eisencyanhaltigen Masse oder gibt sie zu der Lösung des Quecksilberchlorids. Die Menge des Salzzusatzes muss so bemessen sein, dass durch dieselbe die freien Alkali- oder Erdalkalihydrate, Oxyde oder Carbonate gebunden werden. Bei Anwendung von Magnesiumsalzen, z. B. Magnesiumchlorid, erfolgt zunächst die Bildung von Magnesiumhydroxyd.



$$K_4FeCy_6 + 2\,KOH + MgCl_2 = K_4FeCy_6 + Mg(OH)_2 + KCl.$$

Die Zersetzung der Eisencyanverbindungen erfolgt dann für Ferrocyankalium:



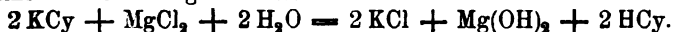
$$8\,HgCl_2 + 3\,Mg(OH)_2 + 9\,MgCl_2 + 2\,K_4FeCy_6 =$$
$$6\,HgCy_2 + Hg_2Cl_2 + Fe_2(OH)_6 + 12\,MgCl_2 + 8\,KCl.$$

Sobald die Umsetzung vollendet ist, wird so viel Säure zugesetzt, dass das gesammte Quecksilbercyanid unter Entweichung von Cyanwasserstoff zersetzt wird. Fügt man die Säure zu früh hinzu, ehe die Umsetzung vollendet ist, d. h. ehe alles Eisenoxydulsalz auf Kosten des Quecksilbers zu Eisenoxydsalz oxydirt ist, so kann sich Berliner Blau bilden, welches sich aus der Flüssigkeit ausscheidet und in den Niederschlag geht und welches nur langsam durch das überschüssige Quecksilbersalz zersetzt wird. Die bei Zersetzung von Ferrocyanverbindungen nach Austreibung des Cyanwasserstoffs aus dem Quecksilbercyanid verbleibende saure Flüssigkeit enthält, bei Anwendung von Salzsäure zur Zersetzung des Quecksilbercyanids ausser Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür, bez. bei Anwesenheit von Schwefelverbindungen in dem Ausgangsmateriale Quecksilbersulfid, weiter Eisenchlorid bez. Magnesiumchlorid und Chlorkalium. Um das Quecksilberchlorid zu regeneriren, behandelt man die Flüssigkeit mit Oxydationsmitteln, z. B. Chlorkalk. Hierdurch wird aus Quecksilberchlorür und Schwefelquecksilber Quecksilberchlorid gebildet, so dass das zur Zersetzung der Eisencyanverbindung verwendete Quecksilberchlorid (ebenso wie das even-

tuell benutzte Magnesiumchlorid) wieder in den Process zurückgeführt wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 147 579) hat es sich gezeigt, dass bei Verarbeitung von Alkalieisencyanverbindungen die zur Zersetzung benutzten Quecksilberchloridlösungen allmählich so mit Alkalisalz angereichert werden, dass von Zeit zu Zeit diese Salze abgeschieden werden müssen. Dieses kann vermieden werden, wenn man an Stelle eines Eisencyanalkalis eine Eisencyanerdalkaliverbindung verwendet, deren basischer Bestandtheil mit den zur Destillation verwendeten Säuren ein unlösliches Salz gibt. Um auch im Falle der Verarbeitung von unlöslichen Eisencyanverbindungen, welche zweckmässig zunächst mit Alkalioder Erdalkalihydraten in Lösung gebracht werden, die Anreicherung von löslichen fremden Salzen zu vermeiden, muss diese Aufschliessung mit Erdalkaliverbindungen vorgenommen werden. Als Ausgangsmaterial wird eine Erdalkalieisencyanverbindung verwendet. Falls in dem zu verarbeitenden Material nicht bereits die Erdalkaliverbindungen vorliegen, wird dasselbe in solche übergeführt. Bei der Verarbeitung von Berliner Blau z. B. (oder ähnliche Verbindungen enthaltenden Massen) wird dieses mit Erdalkali, z. B. mit Kalkhydrat, in Lösung gebracht. Das so vorbereitete Rohmaterial, z. B. Eisencyancalcium, wird nach Pat. 141 024 weiter behandelt, wobei, falls die Zersetzung mit Quecksilberchlorid in neutraler oder saurer Lösung vorgenommen wird, die Austreibung des Cyanwasserstoffes durch Schwefelsäure erfolgt. Falls das Rohmaterial alkalisch reagirt, wird die Zersetzung mit Quecksilberchlorid bei Gegenwart eines die Ausfällung von Quecksilberoxyd hindernden Salzes ausgeführt. In dem einen wie in dem anderen Falle geht Calciumchlorid in Lösung. Bei der nachfolgenden Austreibung des Cyanwasserstoffes aus der Lösung durch Schwefelsäure entsteht Calciumsulfat, welches sich unlöslich abscheidet. Die weitere Regeneration der Quecksilberlösung geschieht wie im Hauptpatent beschrieben. (Vgl. Bd. 1 S. 34.)

Zur Darstellung reiner, von Salzsäure freier Cyanwasserstoffsäure aus Cyaniden erwärmt W. Feld (D. R. P. Nr. 146 847) die Cyanide mit Lösungen von Magnesium-, Blei-, Zink-, Aluminium- oder Mangansalzen:



$$2\,KCy + MgCl_2 + 2\,H_2O = 2\,KCl + Mg(OH)_2 + 2\,HCy.$$

Zur Ausführung des Verfahrens wird eine Lösung von den Cyaniden mit der Lösung des betreffenden Salzes vermischt, worauf erhitzt wird, vortheilhaft auf 100° oder im Vacuum. Man kann aber auch die Cyanidlösung zur Lösung des Salzes fügen oder umgekehrt, wobei die Lösungen bereits heiss mit einander vermischt werden. Die Menge der angewendeten Salze entspricht der nach der Zersetzungsgleichung erforderlichen theoretischen Menge; ein Ueberschuss schadet jedoch nichts.

Zur Darstellung von Cyaniden aus den bei der Oxydation von Rhodansalzen mit Salpetersäure entstehenden Gasen, welche neben Blausäure auch Sauerstoff oder Stickoxyd enthalten, werden nach J. *Tcherniac* (D. R. P. Nr. 145 748) die Gase mit Alkalicarbonaten

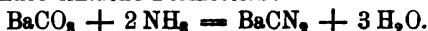
bei höherer Temperatur, am besten bei dunkler Rothglut, behandelt. Arbeitet man z. B. mit Natriumcarbonat, so hält man eine Temperatur von etwa 450° ein und behandelt das trockene Carbonat in methodischer Weise mit den blausäurehaltigen Gasen, bis die Umwandlung vollendet ist. Man erhält so ein etwa 98 bis 99° Cyannatrium als feines Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist und leicht umgeschmolzen werden kann. Es enthält nur wenig Cyanat. — Die Temperatur von etwa 450° ist die günstigste für die Ausnutzung der Blausäure; es entsteht hierbei keine Spur von Ammoniak und wenig Cyanat. Zu bemerken ist jedoch, dass bereits unter 200° Cyanidbildung stattfindet, wenn auch nur langsam und unter Bräunung, während bei Temperaturen von etwa 500° bis zur Schmelzung des Carbonats die Bildung von Cyanat und Ammoniak immer mehr hervortritt und die Ausbeute beeinträchtigt; dagegen fällt das Product um so weisser aus als die Temperatur höher ist. Arbeitet man mit kohlensaurem Kali statt mit Soda, so kann man eine etwas niedrigere Temperatur einhalten. — Das Gasgemisch, welches durch Oxydation von Rhodannatrium mittels Salpetersäure bei Gegenwart von überschüssiger Luft entstand und nach dem Trocknen neben Stickstoff etwa 10 Proc. HCN und 7 Proc. freien Sauerstoff enthielt, wurde z. B. in methodischer Weise über fein vertheiltes, wasserfreies Natriumcarbonat bei 450° geleitet. Zur vollständigen Umwandlung war ungefähr die vierfache Menge der theoretisch berechneten Blausäure nothwendig. Es war genug überschüssigen Sauerstoffs vorhanden, um fünfmal so viel als die zu erhaltende Menge Cyanid vollständig in Cyanat zu verwandeln. Das Product enthielt aber nur 1 bis 2 Cyanat neben 98 bis 99 Proc. Cyanid. Aehnliche Resultate wurden mit dem Gemisch von Blausäure und Stickoxyd erhalten, welches bei der Oxydation von Rhodansalzen mittels Salpetersäure bei Luftabschluss entsteht.

Darstellung von Cyanamidmetallen. Nach Angabe der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler (D. R. P. Nr. 139456) entsteht aus Baryumcarbonat und Ammoniak in der Hitze zunächst carbaminsaurer Baryt und Aetzbaryt, und aus ersterem entsteht unter Wasserstoffabspaltung Baryumcyanat. Das nicht feuerbeständige Erdalkalicyanat spaltet Kohlensäure ab unter Hinterlassung von Baryumcyanamid:



$$Ba(CNO)_2 - CO_2 = BaCN_2.$$

Die entstehende CO_2 wirkt auf das entstandene $Ba(OH)_2$ ein, indem $BaCO_3$ zurückgebildet wird. Fasst man diese Reactionen zusammen, so ergibt sich folgendes einfache Formelbild:



$$BaCO_3 + 2\,NH_3 = BaCN_2 + 3\,H_2O.$$

Aehnlich wie Erdalkalicarbonate verhalten sich auch andere Metallcarbonate, z. B. Bleicarbonat:



$$PbCO_3 + 2\,NH_3 = PbCN_2 + 3\,H_2O.$$

In diesem Falle muss die Temperatur sehr sorgfältig geregelt werden. — Soll beispielsweise Baryumcyanamid dargestellt werden, so wird in ein drehbares Rohr reiner oder natürlicher kohlensaurer Baryt, fein

gemahlen, eingefüllt, auf schwache Rothglut erhitzt und dann unter beständigem Drehen Ammoniak eingeleitet. — Oder das zu verarbeitende Carbonat wird fein gemahlen in dünner Schicht auf flachen Schiffchen ausgebreitet, die in eine heizbare Retorte eingeführt werden, worauf Ammoniak bei Dunkelrothglut darüber geleitet wird. — Bei Verwendung reiner Erdalkalicarbonate ist das entstandene Product rein weiss und kann direct als solches oder zur Verarbeitung auf freies $CNNH_2$ u. s. w. Verwendung finden. — Oder trockenes kohlensaures Blei wird zunächst fein zertheilt, dann in einem Schiffchen flach ausgebreitet, dieses Schiffchen in eine heizbare Retorte eingeführt und bei etwa 380° Ammoniak darüber geleitet. Das entstandene Bleicyanamid kann in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff in freies Cyanamid übergeführt werden.

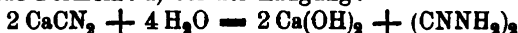
Calciumcyanamid zur Herstellung von Alkalicyaniden besprach G. Erlwein auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Der Cyanidgesellschaft (vgl. Z. angew. 1903, 520) ist es gelungen, das Calciumcyanamid auch mittels eines neuen directen Verfahrens im elektrischen Widerstandsofen aus Kalk-Kohlegemischen nach der Gleichung:



$$CaO + 2C + 2N = CaCN_2 + CO$$

herzustellen, und zwar billiger als über Carbid. Diesem Ergebniss wird eine grosse technische Bedeutung beigemessen, da sich das Cyanamidproduct, das nach diesem von Siemens & Halske in Vorschlag gebrachten Verfahren entsteht, sowohl für die Cyanidherstellung als auch für die Zwecke der Stickstoffdüngung als gleichwerthig mit dem über Calciumcarbid erhaltenen Calciumcyanamid gezeigt hat. Ferner ergab sich, dass das Amid der Cyanamidsalze, sowohl das durch Azotirung des gewöhnlichen Carbids, wie das mittels des directen Verfahrens aus Kalkkohle im Widerstandsofen erzielte Caliciumcyanamid, durch Auslaugung in Form des krystallinischen Dicyandiamids sich isoliren liess. Dieses feste weisse Dicyandiamid von salmiakähnlichem Aussehen hat sich als Ausgangsmaterial für ein neues Cyankaliumverfahren bewährt, bei dem durch einfache Umschmelzmethoden ein weisses 100proc. Handelscyannatrium bez. Cyankalium entsteht. — Das Verfahren beruht auf der Verwendung von 66 Proc. stickstoffhaltigem Dicyandiamid, das aus der nach dem directen Verfahren gewonnenen Calciumcyanamidmasse, die meist 12 bis 14 Proc. Stickstoff hat, erhalten wird. Beim Umschmelzen des Dicyandiamids mit Soda wird von dem Stickstoff ein beträchtlicher Procentsatz in Cyanid übergeführt, während ausserdem noch flüchtiges Ammoniak und als Sublimationsproduct ein Gemisch von Cyanamiden, darunter Melamin (Tricyantriamid), entsteht. Das beim Schmelzen entweichende Ammoniak wird in Schwefelsäure als schwefelsaures Ammoniak aufgefangen, das sublimirte hochstickstoffhaltige Cyanamidgemisch wird zur weiteren Ausnutzung seines Stickstoffs zu Cyan wieder in den Schmelzprocess zurückgeführt. — Die Reactionen, nach denen das Dicyandiamidverfahren verläuft, lassen sich, von der aus dem Ofen

kommenden schwarzen Cyanamidmasse angefangen, annähernd darstellen durch folgende Formeln: a) bei der Laugung:



$$2\,CaCN_2 + 4\,H_2O = 2\,Ca(OH)_2 + (CNNH_2)_2$$

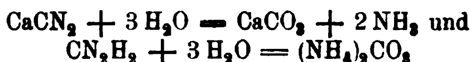
b) bei der Umschmelzung, bei der mehrere Reactionen nebeneinanderlaufen, z. B.:



$$(CNNH_2)_2 + Na_2CO_3 + 2\,C = 2\,NaCN + NH_3 + H + 3\,CO + N.$$

Das im Schmelzprocess entstehende Cyankalium bez. Cyannatrium ist, wie schon oben kurz erwähnt, ein vollständig reines, weisses, krystallinisches Product, das, ohne irgendwelche weitere Reinigungsoperationen zu erfordern, den besten Handelsmarken gleichwerthig ist.

Calciumcyanamid, hergestellt aus Calciumcarbid und atmosphärischem Stickstoff lässt sich nach A. Frank (Z. angew. 1903, 536) durch Erhitzen mit Wasser unter hohem Druck glatt in Ammoniak umsetzen:



$$CaCN_2 + 3\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_3 \text{ und}$$
$$CN_2H_2 + 3\,H_2O = (NH_4)_2CO_3$$

Diese Reaction führte zu der Schlussfolgerung, dass auch das aus Carbid und Carbidgemischen durch Absorption von Stickstoff entstandene rohe Calciumcyanamid unter geeigneten Umständen als ein für die Pflanzenernährung direct brauchbares Stickstoffdüngemittel verwendbar sein könne. Versuche haben bestätigt, dass der in Form von Calciumcyanamid gegebene Stickstoff bei den verschiedenen Pflanzenculturen in seiner Wirkung der gleichen Stickstoffmenge, welche in Form von Ammoniaksalzen verwendet wurde, nahezu äquivalent ist und auch hinter der Wirkung von Salpeterstickstoff nur wenig zurückbleibt.

Cyanwasserstoffsynthese auf elektrochemischem Wege. Gruszkiewicz (Z. Elektr. 1903, 83) hat gefunden, dass ein Gemisch von Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff unter gewissen Bedingungen Blausäure liefert. Der Kohlenoxydgehalt soll etwa 50 bis 52 Proc. betragen. Das Reactionsgefäss bestand aus einem etwa 1 *l* fassenden Glasballon mit zwei Paar quer gegenüber liegenden Oeffnungen, von denen eines für das Elektrodenpaar, das andere für Ein- und Ausströmen des Gases diente. Das Gasgemisch, aus 54,6 Proc. CO, 24,9 Proc. N und 20,5 Proc. H bestehend, floss aus einem Gasometer über die Funkenstrecke und durch eine Vorlage mit verdünnter Kalilauge, um dann im zweiten Gasometer aufgefangen zu werden. Die Funkenentladung dauerte eine Stunde lang, die verbrauchte Gasmenge betrug 3 *l*. In der Vorlage sind 0,0364 g KCN gefunden worden (= 0,0151 g HCN). Das Gasgemisch nach der Operation enthielt:

51,9 Proc. CO,
30,9 „ N,
17,2 „ H.

Die entweichenden Gase trugen also etwa 0,4 Proc. Blausäure mit sich. Diese Cyanwasserstoffsynthese beruht also auf der Reduction des Kohlenoxydes, wobei der Kohlenstoff in dampfförmigem Zustande sich

mit freiem Wasserstoff und Stickstoff verbindet. Die Kohlenausscheidung tritt bei dieser Reaction nicht ein. Es muss noch bemerkt werden, dass, um die Reaction zu Stande kommen zu lassen, die Elektroden sehr nahe an einander liegen müssen.

Cyankalium des Handels ist nach A. Whitby (Eng. Min. 75, 333) oft minderwerthig.

	I	II	III	IV	V
Kalium	6,5	30,5	30,8	45,6	—
Natrium . . .	41,0	23,9	22,1	11,4	47,5
Cyan	39,0	38,8	37,6	40,4	51,2
Kohlensäure . .	7,5	3,0	4,7	0,3	Spur
Unbestimmtes .	5,6	3,8	4,8	2,3	1,3
KCN + NaCN .	78,0	85,6	83,5	94,8	98,7

Die Gehaltsbestimmung von Cyankalium geschieht nach J. E. Clennell (Eng. Min. 75, 968) durch Titration mit Silbernitrat nach dem Liebig'schen Verfahren. — Die Verunreinigungen des Handelscyankaliums und deren Nachweis bespricht A. H. Allen (Eng. Min. 76, 238).

Zur Bestimmung von Gold und Silber in Cyanidlösungen setzt A. Arents (Eng. Min. 75, 446) fein vertheiltes Kupfer hinzu und kocht. — A. Chiddey (das. S. 473) versetzt mit Bleiacetat und Zinkspänen und kocht 1 Minute, setzt Salzsäure zu und kocht nochmals; der ausgeschiedene Bleischwamm wird abgetrieben.

Cyankalium des Handels enthält nach K. Friedrich (Z. angew. 1903, 776) zuweilen Spuren von Silber.

Cyankaliumvergiftung. Thierversuche von C. J. Martin und R. O'Brien (Eng. Min. 76, 200) ergaben die Wirkungslosigkeit von Wasserstoffsuperoxyd. Wurde Ferrosulfat und Kaliumcarbonat zusammen mit einem Ueberschuss von Magnesiumoxyd innerhalb 5 Min. nach der Vergiftung angewandt, so blieben die Thiere am Leben. Man soll deshalb in Cyanidanlagen vorräthig halten: 1 Flasche mit 30 cc 23proc. Ferrosulfatlösung, 1 Flasche mit 30 cc 5proc. Kaliumcarbonatlösung, beide versiegelt, ausserdem 2 g Magnesiumoxyd, ein Gefäss von 500 cc Inhalt und eine Magenpumpe. Diese Menge des Gegenmittels soll für 5 g Cyankalium ausreichen.

Aromatische Verbindungen.

Chemie des Braunkohlentheeres. Th. Rosenthal (Z. angew. 1903, 221) wies in Schweelwasser Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure und n-Valeriansäure nach; wahrscheinlich ist auch Caprinsäure und Undecylsäure vorhanden. Ferner wurde Brenzkatechin nachgewiesen.

Braunkohlentheer enthält nach H. Frese (Z. angew. 1903, 11) auch kleine Mengen von α-Pikolin neben Pyridin.

Forschungen auf dem Gebiete des Steinkohlentheeres besprach G. **Krämer** auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Er gab einen kurzen Ueberblick über die Bestandtheile des Theeres und ging dann zum Pech über. Gewisse ungesättigte Verbindungen, z. B. das Inden, hat die Fähigkeit sich so zu polymerisiren, dass bei nachfolgendem Zerfall durch Erhitzung eine intramoleculare Wasserstoffverschiebung eintritt. Auf der einen Seite bilden sich 2 Mol. des um 2 Atm. Wasserstoff reicheren Hydrindens, auf der anderen Seite 1 Mol. eines um 4 Atm. Wasserstoff ärmeren Condensationsproductes des schwer schmelzbaren Truxens:



$$4\,C_9H_8 = 2\,C_9H_{10} + 1\,C_{18}H_{12}.$$

Aehnliche Anlagerungen mit erfolgender Spaltung scheinen eine ganze Reihe von ungesättigten Bestandtheilen der Steinkohlendestillationsproducte zu erfahren, so dass man die asphaltartigen Bestandtheile des Steinkohlenpechs im Wesentlichen aus solchen, sehr hoch siedenden Substanzen zusammengesetzt annehmen darf.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Pech schmilzt man nach G. **Krämer** und C. **Sarnow** (Chem. Ind. 1903, 55) etwa 25 g des zu untersuchenden Pechs in einem kleinen Blechgefäss mit ebenem Boden in einem Oelbade von ähnlicher Form bei etwa 150°; die Höhe der geschmolzenen Pechschicht soll etwa 10 mm betragen. In diese taucht man das eine Ende eines etwa 10 cm langen, an beiden Enden offenen Glasröhrchens von 6 bis 7 mm lichter Weite, schliesst beim Herausnehmen des Röhrchens die obere Oeffnung mit dem Finger und lässt das mit Pech gefüllte Ende durch Drehen an der Luft in wagrechter Lage erkalten. Sobald das Pech nicht mehr fliesst, nimmt man das an der äusseren Wand des Röhrchens haftende leicht mit dem Finger fort. Die Höhe der Pechschicht im Rohr wird jetzt in der Regel etwa 5 mm betragen. Auf dieses gibt man 5 g Quecksilber und hängt das so beschickte Röhrchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches wieder in ein zweites mit Wasser gefülltes Becherglas hineingehängt ist. In das innere Becherglas lässt man ein Thermometer so eintauchen, dass das Quecksilbergefäss desselben in gleicher Höhe mit der Pechschicht im Röhrchen steht und erhitzt nun mit mässiger Flamme. Beim Schmelzpunkt durchbricht das Quecksilber die Pechschicht.

Die Gesammterzeugung von Steinkohlentheer für 1901 schätzt F. **Schniewind** (Mineral Industry 1902, 152) auf

England	908 000 tons
Deutschland	590 200
Vereinigte Staaten	272 400
Frankreich	190 680
Belgien, Holland, Schweden, Dänemark . .	174 790
Oesterreich, Russland u. and. europ. Länder .	199 760
Alle übrigen Länder	227 000
	2 562 830 tons

Vorrichtung zum Reinigen der durch Zersetzung von Naphta oder Steinkohlentheer entstehenden Destillationsproducte. A. Nikiforoff (D. R. P. Nr. 143549) empfiehlt einen mit Wasser gekühlten Behälter, der zwei durch eine Scheidewand und ein Rührwerk von einander getrennte Abtheilungen enthält, in denen die hochsiedenden Producte condensirt und gleichzeitig der Russ zurückgehalten wird. — In einem Behälter *1* (Fig. 4 u. 5) ist ein zweiter, durch Wasser gekühlter Behälter *2* mit halbcylinderförmigem

Fig. 4.

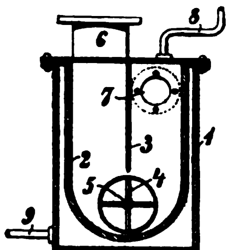
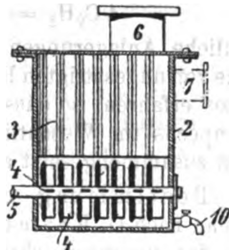


Fig. 5.



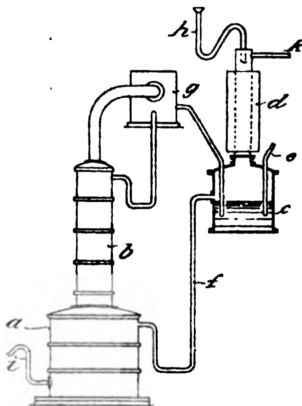
Boden angeordnet. Dieser weist eine senkrechte Scheidewand *3* auf, die jedoch nicht bis auf seinen Boden hinunterreicht; zwischen der unteren Kante der Scheidewand *3* und dem halbcylinderförmigen Boden des Behälters *2* ist eine Rührvorrichtung *4* angeordnet, die von einer Welle *5* in beliebiger Weise in Umdrehung versetzt wird. Der innere Behälter ist mit einem Einlassstutzen *6* und einem Auslassstutzen *7* versehen; ausserdem weist er einen Ablasshahn *10* am Boden auf. Der äussere Behälter enthält zwei Stutzen *8* und *9*. — Die Destillationsproducte treten durch den Stutzen *6* in den inneren Behälter *2* ein und werden durch den den Behälter bis etwa zur Hälfte anfüllenden Theer hindurchgetrieben, wobei sie von der Rührvorrichtung *4* innig mit dem Theer in Berührung gebracht werden. Hierdurch wird das Gas von dem mitgerissenen Russ befreit; gleichzeitig erfolgt in Folge der Wasserkühlung des Behälters eine Condensation der bei höherer Temperatur (über 170°) siedenden Bestandtheile. Hierdurch wird einer starken Verdickung der Waschflüssigkeit vorgebeugt. Das Gas gelangt in die zweite Kammer des Behälters, aus der es durch den Rohrstutzen *7* gereinigt in den Kühler und in den Gasbehälter geführt wird. Die Waschflüssigkeit wird von Zeit zu Zeit durch den Hahn *10* abgelassen.

Trennung von Parakresol und Metakresol. Nach R. Rütgers (D. R. P. Nr. 141421) haben Versuche ergeben, dass man an Stelle von wasserfreier Oxalsäure nach Pat. 137584 (J. 1902, 21) wasserfreie saure Oxalate (Bioxalat oder vierfach saures Oxalat) zur Esterificirung des Kresols verwenden kann, wobei neben dem p-Kresoloxalsäureester das neutrale Oxalat derjenigen Base entsteht, deren Salz angewendet worden ist. — Bei Verwendung von wasserfreiem saurem

Oxalat an Stelle von wasserfreier Oxalsäure zur Trennung von p- und m-Kresol wirken die sich bildenden neutralen Oxalate im Entstehungsmoment bei Temperaturen bis 100° stark wasserentziehend und gehen in wasserhaltige Oxalate über, wodurch das bei der Esterificirung gebildete Reactionswasser gebunden wird, so dass es keine verseifende Wirkung auf den Ester unter Rückbildung von p-Kresol ausüben kann. Es wird daher bei Anwendung von wasserfreiem saurem Oxalat das bei der Verwendung grösserer Mengen des Esterificirungsmittels auf einmal sonst erforderliche Abdestilliren des Reactionswassers im Vacuum überflüssig und damit auch die Apparatur wesentlich vereinfacht. — Man trägt das entwässerte saure Oxalat unter Umrühren in das erwärmte Kresolgemisch ein, rührt nach dem Eintragen einige Zeit weiter und lässt dann erkalten. Das bereits in der Wärme ausgeschiedene neutrale Oxalat wird mit dem beim Erkalten gleichfalls auskrystallisirten Ester zusammen abfiltrirt und gepresst und letzterer mit Wasser oder Wasserdampf zersetzt. Man erhält dann neben dem p-Kresol eine wässerige Lösung des ursprünglich verwendeten sauren Oxalats, welches in bekannter Weise wieder in wasserfreies saures Oxalat verwandelt wird.

Zur Einführung einer bestimmten Zahl von Halogenatomen in flüssige organische Substanzen wird nach L. *Marckwald* (D. R. P. Nr. 142 939) während der Halogenisirung in dem Maasse frisches Ausgangsmaterial zugeführt und das halogenisirte Gemisch der Einwirkung des Halogens entzogen, dass stets ein grosser Ueberschuss von nicht halogenisirtem Ausgangsmaterial aufrecht erhalten wird. — In die Destillirblase *a* (Fig. 6) bringt man 50 k Toluol und 0,5 k Phosphortrichlorid und erhitzt dieses zum Sieden, so dass die Dämpfe durch die Colonne *b* und den Condensator *g* in das Chlorirungsgefäss *c* und von dort in den Rückflusskühler *d* strömen, in dem sie condensirt werden. Das rückfliessende Toluol erfüllt das Chlorirungsgefäss *c*, indem es von den Toluoldämpfen durchstrichen und im Sieden erhalten wird. Erreicht das Niveau des Toluols das Rückflussrohr *f*, so fliesst es durch dieses in die Destillirblase *a* zurück. Nunmehr wird durch das Rohr *e* Chlor in die Flüssigkeit geleitet, bis ein im Condensator *g* befindliches Thermometer über den Siedepunkt des Toluols steigt (111°) und so anzeigt, dass die Chlorirung des in Umlauf gesetzten Toluols vollzogen, also im Destillationsgefäss nur oder fast nur Chlorirungsproduct vorhanden ist. Nun lässt man durch das Zulaufrohr *h* Toluol in einer dem gleichzeitig zugeführten Chlor entsprechenden Menge zu-

Fig. 6.



fliessen. Dieses mischt sich dem im Chlorirungsgefässe befindlichen Toluol bei und fliesst mit diesem zurück, so dass die Destillirblase *a*, da ja das Toluol ununterbrochen abdestillirt wird, sich mit Benzylchlorid füllt und dieses durch den Ueberlauf *i* abläuft. Das so erhaltene Product kann durch nochmaliges Rectificiren gereinigt werden. In demselben Apparat können alle bei Siedetemperatur zu halogenisirenden Substanzen behandelt werden, z. B. Benzylchlorid zu Benzalchlorid, Essigsäure zu Chloressigsäure, Malonsäure zu Chlor- und Brommalonsäure. — Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, dass die Flüssigkeit aus dem Chlorirungsgefäss statt in das Destillirgefäss in eine Kammer der Colonne geleitet wird. Hierdurch soll erreicht werden, dass der Condensator weniger stark in Anspruch genommen zu werden braucht, also an Feuerung gespart wird. — Soll die Halogenisirung nicht bei der Siedetemperatur der zu halogenisirenden Substanz vorgenommen werden, sondern bei einer niederen Temperatur, wie z. B. es bei der Chlorirung des Benzols zu Chlorbenzol geschieht, so werden die Dämpfe zunächst durch den Kühler geleitet und so verflüssigt und abgekühlt in das Chlorirungsgefäss gebracht.

Zur Trennung von o- und p-Chlornitrobenzol wird nach L. Marckwald (D. R. P. Nr. 137 847) das flüssige Gemisch mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge verdünnter Alkohole bei einer über dem Schmelzpunkte des Gemisches liegenden Temperatur behandelt, die alkoholische Flüssigkeit von dem flüssigen o- und p-Chlornitrobenzolgemisch, aus welchem durch Abkühlen p-Chlornitrobenzol abgeschieden werden kann, getrennt, von Alkohol befreit und dann abgekühlt. — 100 k Chlornitrobenzol werden mit 50 *l* Alkohol von 80 Vol.-Proc. bei 33° durchgerührt. Nach dem Absetzen wird das überschüssige flüssige Gemisch von o- und p-Chlornitrobenzol abgelassen, getrocknet und auf 16° abgekühlt, worauf etwa 0,9 k p-Chlornitrobenzol (F. 83°) auskrystallisiren und durch Filtration gewonnen werden können. Darauf wird aus der alkoholischen Flüssigkeit durch fractionirte Destillation der Alkohol abgetrieben und das zurückbleibende Gemisch von o- und p-Chlornitrobenzol vom Wasser durch Scheidung getrennt und nach dem Abkühlen auf 16° durch Filtration etwa 1,8 k o-Chlornitrobenzol (F. 32,5°) gewonnen. Die von beiden Krystallisationen zurückbleibenden Flüssigkeiten können in den Process zurückgeführt werden. — Der Grad der Verdünnung des Alkohols ist so zu wählen, dass das angewendete flüssige Gemisch von o- und p-Chlornitrobenzol nicht in dem Alkohol völlig löslich ist.

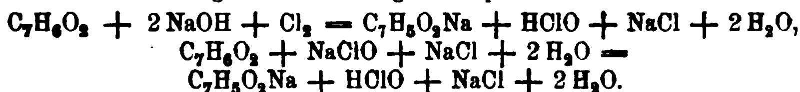
Das Chloriren mittels Sulfurylchlorid unter Druck geschieht nach A. Wohl (D. R. P. Nr. 146 796) durch Erhitzen in einem mit Rückflusskühlung und regelbarer Abblasevorrichtung versehenen Digestor. — Es werden z. B. 1 Th. Eisessig und $2^1/_4$ Th. Sulfurylchlorid in einem mit Rückflusskühlung versehenen Digestor nach Herstellung eines Druckes von 4 bis 5 Atm. auf 115 bis 120° erhitzt und die entstehenden Gase durch ein entsprechend belastetes Ventil abgelassen. Es

sind etwa 2 bis 4 Stunden Erhitzungsdauer erforderlich; die Reactionsmasse ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und stellt nach dem Abpressen reine Monochloressigsäure dar. — Oder 1 Th. Toluol und $1\frac{1}{2}$ Th. Sulfurylchlorid werden bei etwa 1 Atm. Ueberdruck 4 bis 5 Stunden auf 110 bis 115° erhitzt und der Rückstand durch Fractioniren im Vacuum gereinigt.

Zur Darstellung von Benzylchlorid und seinen Homologen aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen und Sulfurylchlorid wendet A. Wohl (D. R. P. Nr. 139 552) die Kohlenwasserstoffe im Ueberschuss an und erhitzt mit dem Sulfurylchlorid unter Rückfluss auf Temperaturen unter 130°. — 200 k Toluol und 180 k Sulfurylchlorid werden unter Rückflusskühlung gelinde gekocht, wobei der Siedepunkt etwa 103° beträgt und die Badtemperatur 130°, besser aber 120° nicht überschreiten soll; man kann das Sulfurylchlorid auch allmählich einfliessen lassen. Die entweichende Salzsäure wird durch Einleiten in rauchende Schwefelsäure in Chlorsulfonsäure übergeführt und so wieder für die Darstellung von Sulfurylchlorid nutzbar gemacht; die von der Salzsäure befreite schweflige Säure kann wieder zur Herstellung von rauchender Schwefelsäure mit verwendet werden. Man lässt die Temperatur der Mischung nicht über 110° steigen; sobald die Salzsäureentwickelung aufhört, ist das Sulfurylchlorid im Wesentlichen verbraucht. Von den entweichenden Gasen mitgerissenes Sulfurylchlorid wird durch die rauchende Schwefelsäure ebenfalls als Chlorsulfonsäure gebunden. Die Reactionsmasse wird fractionirt, wobei etwas mehr als die Hälfte des angewendeten Toluols zurückgewonnen und annähernd die Theorie auf verbrauchtes Toluol an Benzylchlorid erhalten wird. — Oder 113 k technisches m-Xylol und 75 k Sulfurylchlorid werden 8 bis 10 Stunden bei 90 bis 100° digerirt, bis die Salzsäureentwickelung aufhört. Durch Fractioniren werden 70 bis 80 Proc. der Theorie an Monoxylylchlorid auf verbrauchtes Xylol erhalten. Das Product besteht im Wesentlichen aus m-Xylylchlorid vom Siedep. 195 bis 196°.

Das Verfahren zur Chlorirung der Benzoësäure von W. Lossen (D. R. P. Nr. 146 174) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Benzoësäure in verdünnter Lösung mit Alkali und Chlor in molecularem Verhältniss oder mit der entsprechenden Menge von Hypochlorit bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur behandelt. Mit diesen Bedingungen gelingt es, die Chlorirung der Benzoësäure so zu leiten, dass von den drei möglichen Chlorbenzoësäuren die o-Verbindung in technisch verwerthbaren Mengen erhalten wird. Man lässt also unter Beobachtung der übrigen angegebenen Bedingungen 1 Mol. Benzoësäure entweder auf 1 Mol. Chlor und 2 Aeq. Alkali oder auf eine entsprechende Menge von Hypochlorit einwirken. Die eintretenden Erscheinungen sprechen dafür, dass die Reaction, welche die eigentliche Chlorirung bewirkt, in beiden Fällen dieselbe ist. Gibt man nämlich Chlorwasser zu einer Lösung von Benzoësäure und Alkali in dem angegebenen Ver-

hältniss, so verschwindet die Farbe des Chlorwassers sofort; andererseits löst sich Benzoësäure in den zur Verwendung kommenden Hypochloritlösungen auf, auch wenn diese weniger Wasser enthalten, als zur Lösung der Benzoësäure nöthig wäre. Demnach dürften die zunächst eintretenden Reactionen folgenden Gleichungen entsprechen:



$$C_7H_6O_2 + 2\,NaOH + Cl_2 = C_7H_5O_2Na + HClO + NaCl + 2\,H_2O,$$
$$C_7H_6O_2 + NaClO + NaCl + 2\,H_2O = C_7H_5O_2Na + HClO + NaCl + 2\,H_2O.$$

In beiden Fällen folgt dann die langsam verlaufende Reaction:



$$C_7H_5O_2Na + HClO + NaCl = C_7H_4ClO_2Na + H_2O + NaCl.$$

Die Reaction ist beendigt, wenn keine unterchlorige Säure mehr nachzuweisen ist. — Nach der Gleichung müsste die Flüssigkeit am Schluss der Reaction neutral sein. Dies wird nicht erreicht, weil etwas Chlorat entsteht, sei es aus Chlor und Base, sei es durch die bekannte Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat. Dadurch wird etwas Base der neutralisirenden, etwas Chlor der chlorirenden Wirkung entzogen. Das Reactionsproduct enthält dementsprechend unveränderte Benzoësäure und die drei Monochlorbenzoësäuren, welche nach bekannten Methoden von einander getrennt werden. — Zur Chlorirung mit Chlorkalktrennung der Säuren durch fractionirte Krystallisation der Kalksalze wird eine Lösung, welche in 5500 Th. 100 Th. Benzoësäure und so viel Chlorkalklösung als 58 Th. wirksamem Chlor entspricht, enthält, auf 40 bis 50° erwärmt. Nach 18 Stunden ist die Reaction beendigt. Der nach dem Erkalten vorhandene Niederschlag (30 Th.) enthält hauptsächlich freie p-Chlorbenzoësäure, neben etwas m-Chlorbenzoësäure und Benzoësäure. Durch Einengen des mit Kalk neutralisirten Filtrats werden nacheinander vier Fractionen von Kalksalzen erhalten: 25 Th.; die daraus gewonnene freie Säure enthält 12,4 Proc. Chlor, entspricht also einem Gemenge von etwa 1 Mol. Chlorbenzoësäure und 1 Mol. Benzoësäure. — 27,5 Th.; freie Säure enthält 1,2 Proc. Chlor, ist also nahezu reine Benzoësäure. — 23,2 Th.; freie Säure 16,7 Proc. Chlor. — 14,6 Th.; freie Säure 19,8 Proc. Chlor. Die beiden letzten Fractionen enthalten zwar noch Benzoësäure, vorwiegend aber o-Chlorbenzoësäure; aus der Mutterlauge wird eine Säure mit 21,7 Proc. Chlor ausgefällt, also fast reine o-Chlorbenzoësäure. Die Trennung erfolgt so, dass zuerst die schwerlöslichen Chlorbenzoësäuren, die p- und m-Säure, theils frei, theils als Salz ausgeschieden werden; darauf krystallisirt das Kalksalz der Benzoësäure; am leichtesten löslich ist das o-chlorbenzoësaure Salz. Benzoësäure lässt sich von o-Chlorbenzoësäure auch durch die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze leicht trennen. — Zur Chlorirung mit Natriumhypochlorit, Trennung durch fractionirte Fällung werden 6000 Th. Wasser, enthaltend 100 Th. Benzoësäure und die 58 Th. wirksamem Chlor entsprechende Menge von Hypochlorit, auf etwa 40° bis zum Verschwinden der Reaction auf unterchlorige Säure erwärmt. Beim Erkalten sind auskrystallisirt 26 Th. nahezu reiner p-Chlorbenzoësäure.

Das Filtrat wird neutralisirt, auf 2000 Th. Lösung eingedampft und durch Zusatz von Salzsäure fractionirt gefällt. Darauf wird das Filtrat wieder auf 6000 Th. verdünnt und übersättigt; die Fällung gibt nahezu reine o-Chlorbenzoësäure. Aus den Mutterlaugen können noch 6 Th. derselben Säure und etwa ebenso viel Benzoësäure erhalten werden. — Die Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit und der verschiedenen Stärke der in Betracht kommenden Säuren. p- und m-Chlorbenzoësäure sind weit schwerer löslich als die beiden anderen Säuren. Von letzteren ist die o-Chlorbenzoësäure eine weit stärkere Säure als die Benzoësäure. Die ersten Fällungen enthalten die schwerlöslichen Chlorbenzoësäuren, die letzten die o-Chlorbenzoësäure.

Zur Darstellung von o-Toluolsulfochlorid lässt die Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse (D. R. P. Nr. 142116) auf das Magnesiumsalz der o-Toluolsulfosäure Chlorsulfonsäure einwirken. — In 1250 k Chlorsulfonsäure werden 250 k trockenes Magnesiumsalz eingetragen, wobei die Temperatur 15 bis 18° nicht übersteigen soll. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet. Man giesst die Masse nun auf 1000 k Eis, lässt absitzen und zieht das Sulfochlorid ab, das sofort vollkommen rein ist. Die Ausbeute beträgt etwa 226 k, kann jedoch bis über 240 k gesteigert werden, also über 90 Proc.

Darstellung von chlorirten Benzylsulfosäuren. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 146946) haben die Beobachtung gemacht, dass die Benzylsulfosäure und ihre Derivate in wässeriger Lösung beim Behandeln mit Chlor übergehen in kernsubstituirte Chlorbenzylsulfosäuren. Eine Abspaltung der Sulfogruppe, wie sie bei den Benzolsulfosäuren stattfindet, tritt also hier nicht ein und ebenso wenig eine anderweitige Veränderung der Seitenkette CH_2SO_3H. Es werden so Verbindungen leicht zugänglich, welche als Ausgangsproducte für die Gewinnung von Farbstoffen von technischem Interesse sind. — In eine kalte Lösung von 10 k benzylsulfosaurem Natrium leitet man 9 Stunden einen flotten Chlorstrom. Das Chlorirungsproduct scheidet sich als Natriumsalz krystallisirt aus. Es ist in heissem Wasser leicht löslich. In siedendem Alkohol löst es sich schwerer. Der Analyse zufolge liegt Monochlorbenzylsulfosäure vor, und zwar ein Gemenge der o- und p-Chlorbenzylsulfosäure, wie die fractionirte Krystallisation der durch Umsetzung der Natriumsalze mit salzsaurem Anilin erhältlichen Anilinsalze zu erkennen gibt. Man erhält so schwerer lösliche flache Nädelchen des p-chlorbenzylsulfosauren Anilins, die bei 260° noch nicht schmelzen, und leichter lösliches o-chlorbenzylsulfosaures Anilin, das bei 249° schmelzende lange Nadeln bildet. — Oder 10 k benzylsulfosaures Natron werden in heissem Wasser gelöst und auf dem Dampfbade 1 Tag lang Chlor eingeleitet. Zur Verjagung überschüssigen Chlors wird Luft durchgeleitet und mit Kochsalz ausgesalzen. Es scheiden sich schwach gelblich gefärbte Blättchen aus, in denen eine Dichlorbenzylsulfosäure vorliegt. Ihre Salze

sind in Wasser leicht löslich, jedoch schwerer wie diejenigen der Benzylsulfosäure. Das Natronsalz ist alkohollöslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. Die nähere Untersuchung zeigt, dass nicht eine einheitliche Dichlorbenzylsulfosäure, sondern ein Gemenge von Isomeren vorliegt. Durch Oxydation mit Permanganat erhält man Dichlorbenzoësäuren, die, durch Vermittelung der Baryumsalze getrennt, sich als die Dichlorbenzoësäuren COOH . Cl . Cl = 1 . 2 . 5 (Schmelzp. 156°), 1 . 2 . 4 (Schmelzp. 158°) und 1 . 3 . 4 (Schmelzp. 201 bis 202°) erweisen. — 10 k o-chlorbenzylsulfosaures Natron, hergestellt aus o-Chlorbenzylchlorid mit neutralem Sulfit, werden in heissem Wasser gelöst und bei etwa 90 bis 100° Chlor etwa 10 Stunden eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird mit Kochsalz gefällt und die neue Säure aus Wasser umgelöst. Wie die Analyse zeigt, liegt auch hier eine Dichlorbenzylsulfosäure in Form des Natronsalzes vor. Dieses krystallisirt selbst aus Alkohol mit 1 Mol. Wasser, ist in Wasser leicht löslich, jedoch schwerer als das Salz der o-Chlorbenzylsulfosäure. Die Oxydation mit Permanganat führte zu einer Dichlorbenzoësäure vom F. 156°, die als identisch mit der 1 . 2 . 5-Dichlorbenzoësäure anzusprechen ist. — 10 k p-chlorbenzylsulfosaures Natrium aus p-Chlorbenzylchlorid werden in heissem Wasser gelöst und auf dem Dampfbad 3 Tage ein Chlorstrom eingeleitet. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten und Stehen ein Natriumsalz, das in heissem Wasser sehr leicht löslich ist und, flache Nädelchen bildend, krystallisiert. In dem Salz liegt das Natriumsalz der Trichlorbenzylsulfosäure vor, aus der durch Oxydation mit Permanganat die Trichlorbenzoësäure COOH : Cl : Cl : Cl = 1 . 2 . 4 . 5 (Schmelzp. 163°) entsteht.

Zur elektrolytischen Darstellung von Azobenzol aus Nitrobenzol führen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 141 535) die Elektrolyse ohne Diaphragma bei höherer Temperatur (über 95°) und Anwendung concentrirter Alkalilauge aus, zweckmässig unter Anwendung einer Kathode von grosser Oberfläche. — Ein mit Oelbad oder sonstiger Heizung montirtes, mit Rückflusskühler versehenes eisernes Gefäss dient als Zelle; das Gefäss selbst wird zur Kathode gemacht. Als Anode dient ein durch den Deckel isoliert geführter, sehr rasch rotirender eiserner Schneckenrührer. Die Füllung beträgt z. B. 100 Th. Nitrobenzol und 500 Th. Natronlauge 40 bis 50° Bé.; Temperatur im Oelbad 120 bis 125°, Temperatur innen 105 bis 115°. Man elektrolysirt, bis alles Nitrobenzol verschwunden ist. Das geschmolzene Azobenzol, welches neben Spuren Azoxybenzol und Anilin sehr wenig Hydrazobenzol enthält, kann leicht von der Alkalilauge abgetrennt werden, die letztere kann dann zur Wiederbenutzung dienen.

Zur Herstellung von Aminbasen der fetten und aromatischen Reihe aus den Condensationsproducten fetter oder aromatischer Aldehyde mit Ammoniak oder Aminen durch Reduction löst P. Knudsen (D. R. P. Nr. 143 197) die Condensationsproducte unter Kühlung in Schwefelsäure und reducirt die Lösung elektrolytisch. — Für Aethylamin werden z. B. 30 g Aethyl-

idenimin, $C_6H_{18}N_2$, hergestellt nach dem Verfahren von Delépine durch mehrtägiges Stehenlassen von Aldehydammoniak im Vacuum über Schwefelsäure, bei einer Temperatur von etwa — 12° langsam in 140 cc 50proc. Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung lässt man in den Kathodenraum einer durch Kältemischung gekühlten elektrolytischen Zelle fliessen und elektrolysirt bei einer Temperatur von etwa 0° mit 4 Ampère (Stromconcentration 25 Ampère auf 1 *l* Kathodenflüssigkeit) unter Anwendung einer oberflächlich oxydirten Bleikathode. Die Anodensäure besteht aus 40 bis 50proc. Schwefelsäure, die Anode aus einem Bleicylinder, der in einem Thondiaphragma steht. Sobald etwas mehr als die zur Reduction theoretisch erforderliche Elektricitätsmenge durch den Elektrolyten geflossen ist, wird die Elektrolyse beendigt. Die Kathodenflüssigkeit wird mit dem Waschwasser der Thonzelle vereinigt und in einer Retorte bei absteigendem Kühler zum Kochen erhitzt, wobei sehr wenig Aldehyd übergeht. Alsdann wird mit Natronlauge übersättigt, die Base abdestillirt und in Salzsäure aufgefangen. Als Nebenproduct wird sehr wenig Salmiak erhalten. — Für Benzylamin werden 20 g Hydrobenzamid in 90 cc 78proc. ätherhaltiger Schwefelsäure unter 0° eingetragen und die Lösung in den mit Kältemischung gekühlten Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle fliessen gelassen. Oberflächlich oxydirte Bleikathode. Stromconcentration etwa 20 Ampère auf 1 *l* Kathodenflüssigkeit. Die Temperatur des Kathodenraumes ist bei Beginn der Elektrolyse etwa 0° und steigt bis zur Beendigung derselben auf + 4°. Nachdem etwas mehr als die berechnete Elektricitätsmenge durch den Elektrolyten geflossen, wird der Strom unterbrochen, die Kathodenflüssigkeit vereinigt mit dem Waschwasser der Thonzelle, mit Aether ausgeschüttelt, wodurch Benzaldehyd und Reductionsproducte desselben in Lösung gehen. Die ausgeschüttelte Lösung wird nun durch Natronlauge neutralisirt, die Base in Freiheit gesetzt, getrocknet und destillirt. — Für Methylbenzylamin werden 16,9 g Benzaldehyd mit 15 g 33proc. alkoholischer Methylaminlösung vermischt, die auf etwa 0° abgekühlte Anhydrobase wird in 120 cc auf — 12° abgekühlter, mit Aether gesättigter 50proc. Schwefelsäure eingetragen und wie oben elektrolytisch reducirt. — Für Methylanilin werden 20 g Anhydroformaldehydanilin unterhalb 0° in 90 cc 78proc. Schwefelsäure gelöst und unter Anwendung einer oberflächlich oxydirten Bleikathode bei einer Temperatur wenig über 0° mit einer Stromconcentration von 30 Ampère auf 1 *l* Kathodenflüssigkeit elektrolytisch reducirt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird alkalisch gemacht, die Base mit Wasserdampf abgeblasen und von etwas rückgebildetem Anilin in bekannter Weise getrennt. — Für Benzylanilin werden 20 g Benzylidenanilin in 30 cc Eisessig gelöst und unterhalb 0° in 90 cc 78proc. Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung wird unterhalb 10° unter Anwendung einer Bleikathode mit einer Stromconcentration von 20 Ampère auf 1 *l* Kathodenflüssigkeit elektrolytisch reducirt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird mit Wasser verdünnt, von wenig ausgeschiedenem Harze abfiltrirt,

die Base durch Alkali abgeschieden, getrocknet und durch Destillation im Vacuum vom Anilinvorlauf getrennt.

Zur Darstellung von Aminen aus Oximen, unterwirft man nach Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 141 346) die letzteren in schwefelsaurer Lösung im Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle der Einwirkung des Stromes. In dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle unterwirft man eine Lösung von 100 g Acetoxim in 500 cc 50proc. Schwefelsäure mittels einer Bleikathode von 100 qdc auf 1 *l* der reducirenden Einwirkung des elektrischen Stromes. Der durch ein Diaphragma abgetrennte Anodenraum enthält wässerige Schwefelsäure und eine Anode aus indifferentem Material, z. B. Blei. Man arbeitet mit einer Stromdichte von 16 Amp. auf 1 qdc Kathodenfläche und sorgt durch entsprechende Kühlung, dass die Temperatur des Kathodenbades nicht über 20° steigt. Die Operation ist nach etwa $3^1/_4$ Stunden beendigt. Man bringt nun die farblose Reductionsflüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser auf ungefähr das doppelte Volumen und versetzt mit 300 g Calciumcarbonat. Darauf wird vom Gips abgesaugt und die noch sauer reagirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die concentrirte wässerige Lösung des zurückbleibenden zerfliesslichen Sulfates wird in ein Gemenge von 300 g Aetzkali und etwas Wasser eintropfen gelassen und das abdestillirende Isopropylamin in einer mit Kältegemisch gekühlten Vorlage condensirt. Die Ausbeute beträgt 66 Proc. der Theorie. — Zur Reduction des Benzaldoxims zu Benzylamin werden 100 g Benzaldoxim in 500 cc 50proc. Schwefelsäure gelöst und mit einer Bleikathode von 10 qdc auf 1 *l* bei einer Kathodenstromdichte von 12 Amp. auf 1 qdc reducirt. Die Temperatur hält man zweckmässig bei 5 bis 10°. Die Dauer der Operation beträgt 3 Stunden. Die schwach gelbliche, nach Benzaldehyd riechende Reductionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und nach dem Uebersättigen mit Alkohol direct über freier Flamme destillirt. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne gebracht, wobei salzsaures Benzylamin zurückbleibt. — Zur Reduction von Benzophenonoxim zu Benzhydrylamin werden 100 g Benzophenonoxim in 1 *l* 60proc. Schwefelsäure gelöst, mittels einer Quecksilberkathode von 10 qdc auf 1 *l* der elektrolytischen Reduction unterworfen. Man hält bei einer Kathodenstromdichte von 12 Amp. auf 1 qdc die Reaction etwa $3^1/_2$ Stunden im Gang und arbeitet bei 25 bis 30°. Die Reductionsflüssigkeit wird bis zur Auflösung des etwa ausgeschiedenen Sulfates mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestilliren des Aethers bleibt reines Benzhydrylamin zurück. — Zur Reduction von Campheroxim zu Bornylamin verwendet man eine Lösung von 1 Th. Campheroxim in 10 Vol. 30proc. Schwefelsäure und reducirt mit einer Bleikathode bei einer Stromdichte von 12 Amp. auf 1 qdc. Die Temperatur wird bei 12 bis 26° gehalten. Nach beendigter Reduction wird die farblose Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Alkali genau

neutralisirt und eine geringe ölige Trübung durch Ausäthern entfernt. Die neutrale Lösung wird dann mit Alkali übersättigt, mit Aether ausgezogen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung der Aether verdampft. Als Rückstand bleiben farblose Krystalle von Bornylamin in einer Ausbeute von 72 Proc. der Theorie.

Die Bedeutung des Kathodenmateriales bei der Reduction des Nitrobenzols untersuchten W. Löb und R. Moore (Z. Elektr. 1903, 753). Reducirt man Nitrobenzol, suspendirt in wässeriger Natronlauge, elektrolytisch an Platin-, Quecksilber- oder Nickelkathoden, so entsteht vorwiegend Azoxybenzol; bei Verwendung von Blei-, Zinn- oder Zinkkathoden Azobenzol, an Kupferkathoden schliesslich, besonders in Gegenwart von etwas Kupferpulver, Anilin. Nach den Versuchen findet mit der Entladung der Ionen an der Kathode eine Theilung zwischen ihrer Abscheidung auf der Kathode und der Reaction mit dem Depolarisator nach Maassgabe der Reactionsgeschwindigkeiten statt. Ist die Elektrode unangreifbar, so besorgen die Kationen des Elektrolyten diese Arbeit; ist sie angreifbar, so treten zunächst unter Reduction Metallionen in den Elektrolyten, welche sich nunmehr bei ihrer Entladung zwischen Elektrode und Depolisator theilen. Der Eintritt von Metallionen in die Lösung ist ausser von der Natur des Elektrolyten von der des Metalles und des wirksamen Depolarisators abhängig; er kann ausbleiben bei dem Ausgangsproduct und angeregt werden durch ein Zwischenproduct der Reduction, wie es bei dem Kupfer der Fall ist. Durch diese, im Gegensatz zu der primären Stromwirkung als rein chemische gekennzeichneten Vorgänge finden lediglich Aenderungen in elektrolytischen Lösungsdrucken und den osmotischen Drucken statt, so dass diese Erscheinungen in dem Potential ihren Ausdruck finden, und dass es gelingt, bei einer Constanz des maassgebenden Potentials an allen Kathoden die Reductionsenergie gleichzuhalten. Dieses maassgebende Potential ist nicht das Kathodenpotential selbst, sondern der von der Stromstärke abhängige Depolarisationswerth.

Die Bedeutung der Elektrolyse für die präparative organische Chemie besprach K. Elbs auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Es kommen hierfür drei Gebiete in Betracht: 1. Die Elektrolyse organischer Säuren. 2. Die elektrochemische Reduction. 3. Die elektrochemische Oxydation. — Beim heutigen Stand der Entwickelung überragt die elektrochemische Reduction an vielseitiger praktischer Verwendung weitaus die beiden anderen Gebiete. Die Elektrolyse organischer Säuren wird vermuthlich niemals zu Darstellungsmethoden von weitgehender Verwerthbarkeit führen, und der elektrochemischen Oxydation stehen einstweilen so viele Schwierigkeiten im Wege, dass nur eine kleine Anzahl von Erfolgen vorliegen.

Die elektrolytische Reduction von p-Nitrotoluol in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd untersuchte E. Goecke (Z. Elektr. 1903, 470).

Elektrolytische Oxydation der Toluylsulfosäure. Von J. Sebor (Z. Elektr. 1903, 371) wurden z. B. 7 g Toluolsulfosäure in 100 cc 20proc. Schwefelsäure gelöst und bei einer Temperatur von 50 bis 60° der Elektrolyse unterworfen. Der Strom von 3 Amp. wurde bei einer Spannung von 2,5 Volt 4 1/2 Stunden eingeleitet. Die Stromdichte betrug 0,037 Amp. auf 1 qc. Der Stromverbrauch berechnete sich auf 13,5 Ampèrestunden, d. i. 205 Proc. der Theorie für die angewendete Menge der Sulfosäure; der Sauerstoffverbrauch sank stetig von 94 auf 69 Proc. und betrug im Mittel 84,5 Proc. Nach der Elektrolyse war die Lösung braun gefärbt. Sie wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt, das schwefelsaure Baryum abgesaugt und ausgekocht, und die vereinten Filtrate zur Krystallisation eingeengt. Erhalten wurden 5 g, d. i. 34,3 Proc. der Theorie an neutralem benzoësulfosaurem Baryum, denn die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse 40,33 Proc. Baryum, während das neutrale sulfobenzoësaure Salz 40,71 Proc. enthält. Der Rest des Salzes wurde gelöst, in der Wärme mit Salzsäure angesäuert, filtrirt. Beim Abkühlen schied sich das saure Baryumsalz der p-Sulfobenzoësäure ab. Weitere Versuche bestätigen, dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des verbrauchten Sauerstoffes, kaum 30 Proc., auf die Oxydation der Toluolsulfosäure zu Sulfobenzoësäure entfiel.

Das Verhalten von Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid bei der pyrogenen Zersetzung mittels des elektrischen Stromes prüfte W. Löb (Z. Elektr. 1903, 903). — J. Tafel (Ber. deutsch. 1903, 219) die elektrolytische Reduction von Acetylacetondioxim.

Bei der Reduction von Nitrobenzol. Nach W. H. Gintl (Z. angew. 1903, 1330) wird bei der Reduction von Nitrobenzol in saurer Lösung zunächst Phenylhydroxylamin gebildet, welches den Ausgangspunkt für die Benzidinbildung darstellt.

Die fabrikmässige Darstellung der Dinitrotoluols und Dinitrobenzols beschreibt E. C. Kayser (Z. Farben. 1903, 16). Gegen Tagesschluss gibt man vorbereitend in das Säuremischgefäss zuerst 350 k Schwefelsäure von 66° Bé. und dann 225 k Salpetersäure von 44,1° Bé. Man rührt tüchtig durch, schliesst den Deckel mit aufgelegten Steinplatten und lässt ruhig stehen. Gleichzeitig giesst man in den Nitrirapparat 200 k Toluol. Am nächsten Morgen um 7 Uhr beschickt man zunächst die den Nitrirapparat haltende Kühlcisterne mit kaltem Wasser. Man setzt nun das Rührwerk in Bewegung, öffnet den Hahn des Säurebehälters und lässt die Säure eintropfen. Man stellt den Hahn so ein, dass der Säurebehälter gegen 3 Uhr Nachmittags erschöpft ist. Man lässt dabei die Temperatur des Reactionsgemisches in etwa 1 Stunde auf 60° steigen und sorgt durch geregelte Wasserzufuhr dafür, dass diese Temperatur nicht überschritten wird. Man unterbricht die Säurezufuhr nur im Nothfall, das heisst wenn die Kühlung ungenügend sein sollte. Sobald die ganze Nitrirsäure in den Apparat ge-

treten ist, lässt man die Kühlcisterne leer laufen und setzt die Arbeit bis 5 Uhr fort; man stellt nun das Rührwerk ab und lässt über Nacht im Apparat ruhig absitzen. — Um 7 Uhr am nächsten Morgen zieht man mittels des erwähnten Hahnes die dunkle Säure in Ballons ab; sobald der Farbumschlag anzeigt, dass man beim Nitrotoluol angekommen ist, schliesst man den Apparat, setzt das Rührwerk in Gang und geht sofort zur Umwandlung in Dinitrotoluol über. Das hierzu dienende Säuregemisch hat man schon tags vorher fertig gemacht; es besteht aus 675 k Schwefelsäure von 66° Bé. und 225 k heller Salpetersäure von 46,8° Bé. Man arbeitet wie zuvor und regelt die Säurezufuhr so, dass um 1 Uhr alles zusammengelaufen ist, worauf man noch bis ungefähr 4 Uhr weiter rührt. Die normale Arbeitstemperatur, die in etwa $1^1/_2$ Stunden erreicht werden soll, ist 115°. Die Kühlcisterne bleibt leer. Auch hier soll die Entwickelung von Dämpfen eine ganz mässige sein. Gegen das Ende kann man aus dem Hahn eine gelegentliche Probe ziehen. Sobald das sich rasch abscheidende Oel beim Kühlen normal erstarrt, ist die Reaction als beendigt anzusehen; man stellt dann das Rührwerk ab und lässt $^1/_2$ Stunde ruhig absitzen, während welcher Zeit die Trennung von Oel und Säure stattfindet. Man lässt die Säure abfliessen; beim Oel angekommen, stellt man zeitweilig ab und entleert dann völlig in die theilweise mit kochendem Wasser gefüllten Behälter, wobei man aufkocht und mit einer hölzernen Krücke tüchtig durchrührt. Diese Behandlung setzt man noch einige Zeit fort und überlässt das Gemisch dann für etwa 15 Minuten der vollkommensten Ruhe. Das ölige Nitroproduct sinkt rasch zu Boden, und man kann direct zum Abziehen in die Krystallisirtöpfe übergehen. Man erhält etwa 12 Töpfe geschmolzenes Dinitrotoluol, das in 1 bis 2 Tagen erstarrt sein soll. Die Kuchen lassen sich durch Umfahren mit einem Meissel leicht lösen und werden dann mit einem Beile in der Richtung der Kegelachse in Brocken gespalten und in dieser Form zum Versandt in Fässer verpackt. Das Dinitrotoluol bildet (wie das Dinitrobenzol) eine schwach gelbe, faserig krystallinische, mässig harte und spröde Masse. — Hat man einige Operationen in dieser Weise geleitet und so einen Vorrath genügend gekühlter Dinitroabfallsäure gesammelt, so verwendet man in der Folge für die Darstellung des Mononitrotoluols, anstatt des angegebenen Gemisches ein Gemisch von nur 150 k Salpetersäure von 44,1° Bé. mit der ganzen einem Ansatz entstammenden Dinitroabfallsäure; es werden dies 11 bis 12 Ballons sein. Diese Abfallsäure ist stark mit ausgeschiedenen Dinitrokrystallen durchsetzt. Die Arbeitsweise bleibt sonst dieselbe wie zuvor, während in der zweiten Phase, der Ueberführung in Dinitroverbindung, überhaupt keine Aenderung eintritt. — In den für die einleitende Fabrikation gegebenen Zahlen ist hier ein Ueberschuss von Salpetersäure gegeben, weil dieser erfahrungsgemäss vortheilhaft wirkt und sonst nicht ins Gewicht fällt. Wo man durchweg mit frischer Nitrirsäure arbeitet, behilft man sich auf 200 k Toluol mit nur 300 k Schwefelsäure und 200 k Salpetersäure gegebener Concentration. — Die Fabrikation des Dinitrobenzols

kann ganz nach denselben Grundsätzen geleitet werden, doch verlangt sie entsprechend mehr Salpetersäure. So verwendet man einleitend für die Umwandlung in Nitrobenzol auf 200 k Benzol 240 k Salpetersäure von 88° Tw. und 360 k Schwefelsäure bei einer Temperatur von 70°. — Es ergibt sich bei der beschriebenen Arbeitsweise neben der Hauptmasse noch eine kleinere Menge reinen Dinitrotoluols, das sich grösstentheils an der Oberfläche der erkaltenden Abfallsäure als Kruste ausscheidet. Man hebt diese Kruste gelegentlich ab, lässt sie abtropfen und gibt sie mit in die Aufkochcisterne. Im Ganzen erhält man, mit Abfallsäure arbeitend, aus 200 k Toluol zwischen 350 und 360 k trockenes Dinitrotoluol, was einer Ausbeute von 90 bis 93 Proc. der Theorie gleichkommt.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Paranitrotoluol im rohen Nitrotoluol wägt man nach B. Glasmann (Ber. deutsch. 1903, 4260) in ein 100 cc fassendes Kölbchen 10 cc des zu analysirenden Nitrotoluols, 20 g Wasser, 20 g Eisenfeile und 1 g Salzsäure von 1,19 spec. Gew. Das Kölbchen verschliesst man mit einem Pfropfen mit einer darin steckenden, etwa 2 m langen Glasröhre, welche als Rückflusskühler dient, und erwärmt zur Beschleunigung der Reduction auf einem Sandbade etwa 6 Stunden, nach welcher Zeit die Reduction der Nitrotoluole vollendet ist. 0,2 bis 0,3 g der Toluidinmischung löst man in 80 cc Aether auf und fällt das Paratoluidin mit 25 cc einer 5proc., ätherischen Oxalsäurelösung, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn so lange mit Aether nach, bis eine Probe des Filtrates beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlässt. Man bringt sodann den Niederschlag sammt dem Filter in das Gefäss zurück, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, löst ihn in warmem Wasser auf und titrirt mit $^{1}/_{10}$-n. Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn.

Zur Analyse des Anilinöles nach dem maassanalytischen Bromirungsverfahren verwenden Schaposchnikoff und Sachnovsky (Z. Farben. 1903, 7) Kaliumbromatlösung und zu dessen Titerstellung Jodkalium und Bromwasserstoffsäure.

Das Verfahren zur Herstellung von Anilin und dessen Homologen von J. B. Senderens (D. R. P. Nr. 139457) besteht darin, dass die entsprechenden Nitroverbindungen in Dampfform über erhitztes Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen oder Platin in Gegenwart von Wasserstoff, in reiner Form oder in Form von reducirend wirkenden Gemischen desselben, wie Wassergas, geleitet werden. Unter dauernder Erhaltung einer Temperatur, welche über dem Siedepunkt der betreffenden Nitroverbindung liegt, findet dabei eine vollkommene Reduction der letzteren und die Gewinnung von Anilin, Toluidin, Naphtylamin oder anderen Aminen in einem ununterbrochenen Arbeitsprocess statt. — In einem Behälter breitet man möglichst fein vertheilt schwarzes Kupferoxyd aus und bringt darauf die Temperatnr in dem Behälter auf 300 bis 400°. Dann leitet man Wassergas zu. Das erhitzte Kupferoxyd wird durch das Wassergas unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasserdampf reducirt. Man führt nun Nitrobenzoldämpfe zu oder lässt gleichmässig

Nitrobenzolflüssigkeit eintreten, welche beim Eintritt in den erhitzten Behälter sofort verdampft. Es vollziehen sich alsdann gleichzeitig die beiden Reactionen:



$$C_6H_5NO_2 + H_6 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5NO_2 + 2CO + H_2 = C_6H_5NH_2 + 2CO_2.$$

Zur Darstellung des Nitroresorcins ($OH : NO_2 : OH = 1 : 2 : 3$) nitrirt man nach H. Kauffmann und E. de Pay (D. R. P. Nr. 145 190) Resorcindisulfosäure und spaltet aus dem Nitroproduct die Sulfogruppen ab. In 440 g concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,875) werden unter Erwärmen 44 Th. gepulvertes Resorcin eingetragen. Wenn die Sulfirung vollendet ist, lässt man erkalten und lässt unter Kühlung eine Mischung von 28 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und 80 g Schwefelsäure (spec. Gew. 1,875) unter Umrühren einfliessen. Dabei wird der Brei dünner, und nach mehrstündigem Stehen ist fast alles in Lösung gegangen. Alsdann gibt man 400 cc Wasser zu und destillirt durch überhitzten Dampf das Nitroresorcin ab. — Durch ihren Schmelzpunkt 85°, sowie ihre Flüchtigkeit ist die erhaltene Verbindung als das Nitroresorcin charakterisirt, in dem die Substituenten die Stellung 1 . 2 . 3 einnehmen. Als Nebenproduct des Nitroresorcins lassen sich in der sauren Flüssigkeit, aus der das Nitroresorcin mit Wasserdampf abgetrieben wurde, ein Dinitroresorcin sowie eine nitrirte Sulfosäure des Resorcins nachweisen. Das 1 . 2 . 3-Nitroresorcin findet Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen und für Zwecke der Photographie.

Aromatische o-Oxycarbonsäuren können nach Angabe der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 138 563) entspr. Pat. 133 500 (J. 1902, 32) erhalten werden, indem man das beim Verschmelzen eines Alkalisalzes sulfurirter aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Aetzalkali entstehende Gemenge von Phenolalkali (der Begriff „Phenol“ ist hier in weitem Sinne gebraucht, so dass darunter auch Naphtole u. dgl. fallen) und Alkalisulfit entweder direct, oder nach Abtrennung eines Theiles des Alkalisulfits in bekannter Weise mit Kohlensäure behandelt und die o-Oxycarbonsäure isolirt. So z. B. werden zur Herstellung der o- und p-Kresotinsäure, der α- und β-Oxynaphtoësäure 200 k o- oder p-toluolsulfosaures Natron oder α- oder β-naphtalinsulfosaures Natron mit der erforderlichen Menge Aetznatron in bekannter Weise verschmolzen. Hierauf bringt man die Schmelze auf Eisenbleche und pulvert sie nach dem Erkalten. Das Pulver, das ein Gemisch von Kresol- bez. Naphtolnatron mit Natriumsulfit und etwa überschüssigem Aetznatron darstellt, kann direct unter den bekannten Bedingungen durch Ueberleiten von Kohlensäure in kresotinsaures bez. oxynaphtoësaures Natron übergeführt werden, woraus die entsprechenden Säuren in üblicher Weise abgeschieden und gereinigt werden. Man kann auch die Schmelze mit etwa 3 bis 4 hl Wasser vermischen, worauf Kresol- bez. Naphtolnatron in Lösung übergeht, während ein Theil des Sulfits ungelöst bleibt und so entfernt werden kann. Die concentrirte Lösung von Kresol- bez. Naphtolnatron und Natriumsulfit

wird dann entweder direct zur Trockne verdampft und mit Kohlensäure behandelt, oder aber man versetzt die Lösung zur Ausnutzung des überschüssigen Aetznatrons mit so viel Kresol bez. Naphtol, als sie noch aufzunehmen im Stande ist, und verdampft erst dann zur Trockne, worauf man in bekannter Weise mit Kohlensäure behandelt. Bei der Schmelze kann man auch statt der Natronsalze die Kalisalze oder Gemische der Kali- und Natronsalze, und statt Aetznatron kann Aetzkali oder ein Gemisch von Aetznatron und Aetzkali verwendet werden, obwohl die Anwendung der Natronsalze natürlich am vortheilhaftesten ist.

Zur Darstellung von p-Amidotolyl-p-oxydiphenylamin wird nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 139 204) p-Amidophenol zusammen mit o-Toluidin in saurer Lösung oxydirt und das Product reducirt. — 11 k p-Amidophenol und 10,7 k o-Toluidin werden in 2 hl Wasser und 31 k Schwefelsäure (66°) gelöst. Die mit Eis gut gekühlte Lösung wird rasch mit einer Lösung von 20 k Natriumbichromat in 2 hl Wasser vermischt. Dann setzt man sofort eine concentrirte Lösung von 75 k Schwefelnatrium hinzu und erhitzt durch Einleiten von Dampf auf 85 bis 90°. Das p-Amidotolyl-p-oxyphenylamin geht in Lösung, während Chromhydroxyd ungelöst bleibt. Man filtrirt die heisse Lösung und fällt aus dem erkalteten Filtrat die Base durch Zusatz von Natriumbicarbonat aus. Durch Sättigen mit Kochsalz lässt sich die Abscheidung vervollständigen. — Zur Reinigung wird das so erhaltene Product in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Soda unter Zusatz von etwas Natriumbisulfit ausgefällt. Die so erhaltene Base ist leicht löslich in Säuren und Alkalien, sie löst sich leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Benzol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in Form grauweisser Nadeln vom Schmelzpunkt 160°.

Darstellung alkalilöslicher Condensationsproducte aus p-Amidophenol von Ch. Rudolph (D. R. P. Nr. 139 961). Im Pat. 132 644 (J. 1902, 33) ist angegeben, dass man aus Gemischen von p-Amidophenol mit aromatischen Nitroverbindungen bei Gegenwart von Salzsäure neue alkalilösliche Condensationsproducte erhält, die sich u. a. zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen eignen. Es wurde nun weiter gefunden, dass in dem angegebenen Verfahren das p-Amidophenol durch ein Gemenge von p-Amidophenol mit m- oder p-Diaminen der Benzolreihe bez. deren Acetylderivaten, z. B. m- oder p-Phenylendiamin, ersetzt werden kann. — Ein Gemenge von 16 Th. p-Amidophenol mit 9 Th. salzsaurem p-Phenylendiamin und 7 Th. o-Nitrophenol wird 6 bis 7 Stunden von 135 bis 170° erhitzt. Man erhält eine metallisch glänzende Schmelze, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünlichblauer, in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe löst. — 11 Th. p-Amidophenol, 15 Th. salzsaures p-Amidophenol, 30 Th. p-Amidoacetanilid, 26 Th. o-Nitrophenol werden 4 Stunden auf 145 bis 160° erhitzt. Das Product gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine röthlichblaue und mit verdünnter Natronlauge eine schmutzigviolette Lösung.

Das Verfahren zur Darstellung der Diamidomethyldiphenylcarbonsäure aus o-Nitrotoluol der Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer (D. R. P. Nr. 145063) besteht darin, dass man die aus o-Nitrotoluol durch Erhitzen mit fein vertheilten Metallen bei Gegenwart wässeriger Alkalien erhaltene Tolylazobenzoësäure weiter reducirt und die dabei entstehende Hydrazoverbindung mit starken Mineralsäuren umlagert. In einem mit Rührwerk und Heizvorrichtung versehenen Kessel werden 10 k o-Nitrotoluol mit 20 k Natronlauge von 50° B. und 13 k Eisenpulver auf 100° erhitzt. Wenn die grösste Menge des Nitrokörpers reducirt ist, wird die Lauge mit Wasser auf 10° B. verdünnt. Das Azoxytoluol setzt sich mit dem Eisen und Eisenoxyd zu Boden, während das Natronsalz der Tolylazobenzoësäure in Lösung bleibt. Durch Ansäuern wird die Säure gefällt. Aus Toluol umkrystallisirt bildet sie orangerothe, blau schillernde Nadeln vom Schmelzpunkt von etwa 148°. — Bei vorliegender Reduction kann das Eisen durch Zink ersetzt werden. — Zur Ueberführung in die Hydrazoverbindung wird die Lösung des Natriumsalzes der Tolylazobenzoësäure mit Natronlauge und Zinkstaub auf 40° angewärmt, bis die Lösung entfärbt ist. Es wird mit Wasser verdünnt und die Hydrazoverbindung kalt mit verdünnter Säure gefällt. Die Säure schmilzt unter Bräunung bei etwa 136°. — Zur Darstellung der Diamidomethyldiphenylcarbonsäure wird die Hydrazosäure in starke Salzsäure unter ständigem Rühren eingetragen und auf 40° erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist und sich eine Probe klar in Wasser löst. Die Lösung wird filtrirt, um etwaige Spuren ungelöster Azosäure zu entfernen und kann direct als solche zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. Behufs Isolirung der Säure wird die salzsaure Lösung mit Natronlauge neutralisirt. Die Säure scheidet sich dann als rasch erstarrendes Oel ab; sie ist schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und fast unlöslich in Toluol. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen weissen Nädelchen, welche bei 183° anscheinend unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen. Die Säure bildet sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze, die letzteren sind in Wasser leicht löslich, die ersteren schwerer. Salpetrige Säure führt die Säure leicht in die Tetrazoverbindung über, welche zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen Verwendung finden soll.

Zur Darstellung von p-Nitro-p-amidodiphenylamin behandelt H. Schott (D. R. P. Nr. 145061) p-Dinitrodiphenylnitrosamin entweder direct oder nach seiner Ueberführung in p-Dinitrodiphenylamin mit einer Lösung von Schwefelnatrium mit oder ohne Zusatz von Schwefel bez. alkoholischer Natronlauge in der Wärme oder zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und dann in der Wärme. Man bereitet eine Lösung von 1 bis 1,5 Th. kryst. Schwefelnatrium in 3 bis 4 Th. Wasser, setzt 5 bis 7 Th. Alkohol (96proc.) zu und bringt das Ganze bis nahe zum Kochen. Zu dieser Lösung wird unter gutem Rühren langsam 1 Th. des trockenen Dinitronitrosamins zugegeben, und

zwar so, dass nach jeder Portion mit dem Zugeben weiterer Substanz so lange gewartet wird, bis das jedesmal eintretende Schäumen vorüber und die vorübergehend auftretende intensive blaue Farbe vollständig in eine tiefrothe übergegangen ist. Ausserdem muss das Erhitzen und Eintragen der Substanz so geregelt werden, dass die Lösung nicht überschäumt. Wenn alles Ausgangsmaterial eingetragen worden ist, wird noch kurze Zeit gerührt und dann abgekühlt. Die kalte Lösung wird in 20 Th. Wasser eingerührt, noch weitere 20 Th. zugesetzt; die sich ausscheidende Substanz lässt man absitzen, trennt sie von der Lösung, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie. — Zur Darstellung aus dem p-Dinitrodiphenylamin wird in die Mischung von 10 Vol. Alkohol (96proc.) und 5 Vol. Natronlauge ($^1/_{10}$) auf 1 Th. Ausgangsmaterial Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, dann noch 3 Vol. derselben Natronlauge zugegeben und diese Lösung zum schwachen Kochen erhitzt. Alsdann trägt man unter gutem Rühren das p-Dinitrodiphenylin entsprechenden Portionen ziemlich schnell ein, wobei darauf zu achten ist, dass die Lösung immer im schwachen Kochen bleibt und die nächste Portion erst dann zugegeben wird, wenn das durch die vorhergehende verursachte Schäumen vorüber ist. Wenn alles eingetragen und noch kurze Zeit erhitzt und gerührt worden ist, wird abgekühlt, die tief rothe Lösung in 40 Th. Wasser eingerührt und darnach noch 10 bis 20 Th. Wasser zugesetzt. Man lässt die ausgeschiedene Verbindung absitzen, trennt sie durch Absaugen o. dgl. von der Lösung, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie.

Oxydation von Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 127 388) hat gefunden, dass man zur Oxydation von Toluol, Xylol, Nitrotoluol mit Erfolg auch andere Oxyde, z. B. die Oxyde von Nickel und Kobalt ohne Zusatz von Schwefelsäure verwenden kann und als Oxydationsproducte neben den Aldehyden auch die entsprechenden Säuren erhält. Die Oxydation findet schon bei 90 bis 100° statt. Man erhitzt z. B. den zu oxydirenden Körper mit trockenem Nickeloxyd, das in bekannter Weise aus seinen Salzen mittels Alkali und Chlor oder Brom oder Hypochlorit dargestellt worden ist, im Wasserbad 5 bis 6 Stunden, trennt hierauf das Oxydationsproduct und das unangegriffene Ausgangsmaterial von der Nickelverbindung durch Filtriren oder durch Destillation im Wasserdampfstrom, und isolirt aus dem Filtrat bez. Destillat den Aldehyd in bekannter Weise mittels Bisulfit. Man kann die Oxydation auch in der Weise ausführen, dass man in die Mischung von Toluol u. s. w. und Nickeloxyd direct Dampf einleitet und den erhaltenen Aldehyd sowie unangegriffenes Ausgangsmaterial abdestillirt. — Die neben den Aldehyden entstehenden Säuren, und zwar, je nach Verwendung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Benzoësäure, Toluylsäure oder o-Nitrobenzoësäure gewinnt man, indem man nach der Destillation mit Wasserdampf den nicht übergegangenen Theil filtrirt und das Filtrat eindampft. Durch Ansäuern mit Salzsäure

werden die organischen Säuren in bekannter Weise gewonnen. Man kann die Bildung von Säuren vermindern durch Zusatz von einem Nickelsalz oder von geringen Mengen Säure, z. B. Schwefelsäure. Das Nickeloxyd wird durch die Operation zu Oxydul reducirt, das durch Hypochlorit regenerirt und sofort wieder benutzt werden kann. Das entstehende Nickeloxydul kann aber auch schon im Verlauf der Reaction wieder regenerirt werden dadurch, dass man zu den Oxydationsgemischen langsam Hypochlorit zutropfen lässt. — Es werden z. B. 300 k Toluol mit 150 k Nickeloxyd im Wasserbad 5 bis 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Hierauf filtrirt man von der Nickelverbindung ab und trennt den gebildeten Benzaldehyd vom überschüssigen Toluol durch Schütteln mit wässeriger Bisulfitlösung. — 300 k o-Nitrotoluol werden mit 50 k Nickeloxyd und 5 k Nickelchlorür mit Wasserdampf destillirt unter langsamem Zulaufenlassen von 10 *l* Hypochloritlösung, enthaltend 10 Proc. actives Chlor. — Wenn durch Wasserdampf nichts mehr übergetrieben wird, behandelt man das Destillat zur Trennung des o-Nitrobenzaldehyds vom unangegriffenen Nitrotoluol mit Bisulfit und isolirt daraus den Aldehyd in bekannter Weise, während der Inhalt der Destillirblase filtrirt und aus dem eingedampften Filtrat mit Salzsäure die entstandene o-Nitrobenzoësäure abgeschieden wird.

Zur Darstellung einer Nitroamidooxybenzylsulfosäure erhitzt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 141 783) die aus o-Chlorbenzylsulfosäure durch Einwirkung von Nitrirmitteln erhältliche Dinitrochlorbenzylsulfosäure mit Ammoniak auf höhere Temperaturen. Die Lösung von 22,85 k o-chlorbenzylsulfosaurem Natrium in 115 k Schwefelsäuremonohydrat versetzt man mit 21,2 k Kalisalpeter in der Weise, dass man die erste Hälfte bei etwa 10 bis 20°, die zweite Hälfte bei etwa 75° einträgt. Man erwärmt alsdann langsam auf etwa 95° und hält bei dieser Temperatur etwa 1 Stunde. Nach dem Erkalten giesst man das Reactionsproduct auf Eiswasser, filtrirt die abgeschiedene Dinitroverbindung und führt sie alsdann in der üblichen Weise vermittels Kreide in das Kalksalz über, welches beim Eindampfen aus der wässerigen Lösung auskrystallisirt, filtrirt und gepresst wird. Eine 31,55 k des dinitrochlorbenzylsulfosauren Calciums entsprechende Menge Presskuchen wird mit 35 k Ammonik (25 Proc. NH_3) angerührt und etwa 5 Stunden auf 135 bis 140° erhitzt. Die nach dem Erkalten erhaltene bräunlich gelbe, krystallinische Masse wird abgesaugt und im Bedarfsfalle aus Wasser umkrystallisirt. Die Salze der Nitroamidooxybenzylsulfosäure sind leicht in warmem Wasser löslich. Die freie Säure ist schwer in festem Zustande in reiner Form darzustellen, die Diazoverbindung derselben ist leicht löslich. — Die neue Säure kann direct oder nach vorhergegangener Reduction zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe verwendet werden.

Die Darstellung von Anilin und seinen Homologen geschieht nach J. Kunz (D. R. P. Nr. 144 809) durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen mittels Natriumdisulfid. — In einem

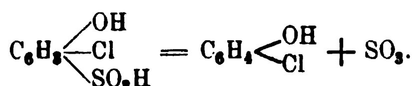
Kessel mit Rückflusskühler und gut mischendem Rührer werden in eine Lösung von 78 Th. wasserfreiem Natriumsulfid in 360 Th. Wasser oder in eine solche von 240 Th. krystallisirtem Natriumsulfid in 200 Th. Wasser, 32 Th. Schwefel eingetragen und unter Kochen gelöst; oder man löst 110 Th. wasserfreies Natriumdisulfid in 360 Th. Wasser (braune Lauge). In diese Bisulfidlösung lässt man 123 Th. Nitrobenzol zufliessen. Nach ungefähr 12stündigem Kochen und Rühren ist die Reaction zu Ende. Lauge und Oel lassen sich nach kurzem Stehen scharf abziehen. Das Anilinöl wird noch gewaschen, dann zur Entwässerung und weiteren Reinigung wie üblich zweckmässig im Vacuum destillirt. Die Thiosulfatlauge wird zweckmässig in einem Destillationskessel eingeengt und schliesslich zur Krystallisation hingestellt. Soweit anilinhaltig, soll das überdestillirte Wasser nachgenommen werden.

Zur Reduction von Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen der Benzolreihe erhitzen die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-Ter-Meer (D. R. P. Nr. 138496) diese Verbindungen bei Gegenwart eines organischen Lösungsmittels mit Eisen und wässeriger Alkalilauge. Es werden z. B. 12 hl eines genügend hochsiedenden Kohlenwasserstoffes, 600 k o-Nitrotoluol und 1800 k Eisen in einen mit Rührwerk, Heiz- und Kühlvorrichtung versehenen Apparat gebracht und auf 110° angewärmt. Sodann werden nach und nach 500 *l* Natronlauge von etwa 60° B. zugefügt und die Temperatur auf 110 bis 120° gehalten. Wenn der charakteristische Geruch des Nitrokörpers verschwunden ist, wird die Lösung von Azoxytoluol abgelassen und der Kohlenwasserstoff abdestillirt. Mit dem Kohlenwasserstoff geht etwa gleichzeitig gebildetes Toluidin über, welches durch Säure demselben entzogen werden kann. Das zurückbleibende Azoxytoluol kann zur Reinigung, z. B. aus Alkohol, umkrystallisirt werden. — 40 k Eisen werden mit 100 *l* Kohlenwasserstoff und 5 k o-Nitroanisol auf 90° erhitzt, sodann 6 k Natronlauge von 50° B. zugefügt und die Temperatur so lange zwischen 90 und 110° gehalten, bis die Bildung des Azokörpers bewerkstelligt ist. Man lässt sodann die Lösung von o-Azoanisol ab, entzieht ihr durch Schütteln mit Säure etwas nebenbei gebildetes Hydrazoanisol und destillirt den Kohlenwasserstoff ab. Durch Umkrystallisiren kann die Verbindung völlig rein erhalten werden. — Oder es werden 100 k p-Nitracetanilid, gelöst in 500 *l* Kohlenwasserstoff, eingefüllt, dann 250 k Eisen und 200 k Natronlauge 50° B. zugegeben, das Gemenge auf 130° erhitzt und auf dieser Temperatur gehalten, bis die Reduction beendet ist. Aus der abgezogenen Lösung krystallisirt beim Erkalten fast alles p-Phenylendiamin aus; die Mutterlauge kann zu neuen Reductionen benutzt werden.

Darstellung von 3-Chlor-4-amino-1-phenol durch Nitriren und darauffolgendes Reduciren von m-Chlorphenol. Nach Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 143449)

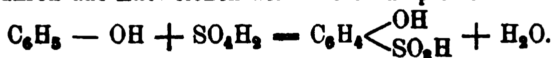
werden 4 k m-Chlorphenol (geschmolzenes) in 25 k 33° B. Salpetersäure so unter gutem Umrühren und Kühlung einlaufen gelassen, dass die Temperatur 15° nicht übersteigt. Das Rohnitrophenol fällt als feinkrystallinische Masse aus, welche sogleich abfiltrirt und auf dem Filter neutral gewaschen wird. Bisweilen wird das Nitroproduct als Oel erhalten, man trennt und wäscht es dann im Scheidetrichter. Nachdem durch Abblasen mit Wasserdampf eine geringe Menge eines wahrscheinlich isomeren Nitrophenols entfernt worden ist, wird der zunächst ölige und nur langsam erstarrende Rückstand getrocknet. Wasserfrei ist er fest; aus Benzol umkrystallisirt werden feine Nadeln vom Schmelzpunkt 133° erhalten. 2 k dieses Nitrochlorphenols werden in ein Gemisch von 3 k Eisenspäne, 1 *l* Wasser und 200 cc 20° B. Salzsäure unter gutem Rühren und Erwärmen auf 80 bis 100° allmählich eingetragen. Sobald eine Probe der Lösung auf Papier farblos ausläuft, ist die Reduction beendet. Man verdünnt mit 10 *l* Wasser, kocht auf, neutralisirt kochend genau mit Soda und filtrirt unter Luftabschluss vom Eisenschlamm.

Darstellung von o-Chlorphenol. Nach M. Hazard-Flamand (D. R. P. Nr. 141 751) hat das Orthochlorphenol $C_6H_4<^{OH}_{Cl}$ für die chemische Industrie Bedeutung gewonnen, indem es durch Substitution (Schmelzen mit Natriumhydrat) in Brenzkatechin (Orthooxyphenol) sich überführen lässt, und entweder unmittelbar oder nach der Ueberführung in letzteres das Ausgangsproduct für eine grosse Zahl von Derivaten bilden kann, von denen z. B. Guajacol, Veratrol, Vanillin, Piperonal u. a. m. bereits werthvolle technische Verwendung gefunden haben. — Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Phenol gleichzeitig Ortho- und Parachlorphenol, und zwar in einem je nach der Reactionstemperatur wechselnden Verhältniss. Um ausschliesslich Orthoproduct zu erzielen, hat man nur nöthig, im Phenolmolecül die Parastellung durch eine leichte Abspaltung zulassendes einatomiges Radical zu besetzen. Als letzteres eignet sich die Gruppe SO_3H, indem bekanntlich die Sulfurirung des Phenols zwischen den Temperaturgrenzen 100 bis 110° das Parasubstitutionsproduct $C_6H_4<^{OH\,(1)}_{SO_3H\,(4)}$ entstehen lässt. Durch Chlorirung des letzteren in der Kälte (d. h. bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur) vermittels freien oder nascirenden Chlors erhält man dann Orthochlorphenolparasulfosäure. Letztere ist bei höheren Wärmegraden so unbeständig, dass sie unter der Einwirkung einer Wärme von 180 bis 200° in Folge einfacher Dissociation in Orthochlorphenol und Schwefelsäureanhydrid zerfällt:



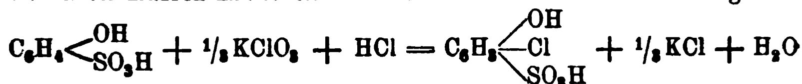
$$C_6H_3\begin{cases}OH\\Cl\\SO_3H\end{cases} = C_6H_4<^{OH}_{Cl} + SO_3.$$

Man mischt unter Abkühlung gleiche Theile Phenol und Schwefelsäure von 66° Bé. und erhitzt das Gemisch auf ungefähr 150°, wobei man durch Umrühren das Entweichen der Wasserdämpfe fördert.



$$C_6H_5 - OH + SO_4H_2 = C_6H_4\begin{matrix}OH \\ SO_3H\end{matrix} + H_2O.$$

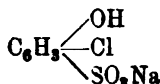
Nach 8- bis 10stündiger Einwirkung fügt man eine zweite Gabe Schwefelsäure in Höhe von 5 Proc. der ersten Gabe hinzu, stellt, ohne das Rühren zu unterbrechen, Luftleere her, erhöht die Temperatur auf 110°, und erhält 5 bis 6 Stunden bei dieser Wärme (die jedoch nicht überschritten werden darf), wonach die Reaction beendet ist. Das gebildete Wasser destillirt über. Man erhält durch diese Arbeitsweise etwa 95 Proc. der theoretischen Ausbeute. Die übrigbleibenden 5 Proc. Phenol sind mit dem Wasser übergegangen und werden durch Trennung von demselben wieder gewonnen. — Zur Darstellung der Orthochlorphenolparasulfosäure muss die Chlorirung bei einer 60° keinesfalls übersteigenden Temperatur ausgeführt werden. Höhere Temperaturen lassen Dichlorsubstitutionsproducte entstehen. Am zweckmässigsten hat sich die Anwendung einer Temperatur von 50° erwiesen; abgesehen von einer geringen Menge Chloranil, bildet sich hierbei nur Monochlorphenolparasulfosäure. Im Falle von sehr reinem Phenol chlorirt man die hinreichend verdünnte Phenolparasulfosäure unmittelbar, entweder vermittels freien Chlors unter Suspension der Sulfosäure in Essigsäure, oder durch nascirendes Chlor, indem man die Phenolparasulfosäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vermischt und unter Rühren Kaliumchlorat in kleinen Posten nach Gleichung



$$C_6H_4\begin{matrix}OH \\ SO_3H\end{matrix} + {}^1/_3 KClO_3 + HCl = C_6H_3\begin{matrix}OH \\ Cl \\ SO_3H\end{matrix} + {}^1/_3 KCl + H_2O$$

zusetzt. — In ein emaillirtes, mit Rührwerk und Kühlvorrichtung versehenes Gefäss giesst man 70 k Wasser und 105 k gewöhnliche Salzsäure, so dass das kein Salzsäuregas entlassende Hydrat mit 8 H_2O entsteht, und fügt unter Umrühren die noch warme, flüssige, aus 100 k Phenol erhaltene Parasulfosäure hinzu; dann schüttet man portionsweise 41 k Kaliumchlorat hinein, so dass sich die Gaben auf 5 bis 6 Stunden vertheilen, und trägt Sorge, dass die Temperatur nicht über 50 bis 60° steigt. — Im Falle von unreinem Phenol bildet man zunächst das Calciumsalz der Phenolparasulfosäure, wandelt dieses in das Natriumsalz um und reinigt durch Umkrystallisiren. Man löst dasselbe in Wasser, versetzt mit der nöthigen Menge Chlorwasserstoffsäure und fügt unter Umrühren und Kühlen auf die angegebene Temperatur Kaliumchlorat wie oben hinzu. Bei der Chlorirung durch $KClO_3$ und HCl empfiehlt es sich, die Orthochlorphenolparasulfosäure von der geringen Menge gleichzeitig gebildeten Chloranils (Tetrachlorchinon) durch Filtration zu befreien. — Durch Behandlung mit überhitztem Dampf bei 150° erfährt die Verbindung keine Veränderung; längere Zeit bei 150° getrocknet und dann auf obige Temperatur erhitzt, geht Orthochlorphenol über; in

Wasser vertheilt sind 180 bis 200° anzuwenden, um die Spaltung zu erzielen. Aus diesen Thatsachen kann man schliessen, dass die Abspaltung durch einfache Dissociation bei 180 bis 200° erfolgt und nicht durch Hydrolyse. — Bei der Spaltung ist vor allem der Verbrennung des organischen Körpers durch das frei werdende Schwefelsäureanhydrid vorzubeugen. Man führt die Orthochlorphenolparasulfosäure unter Belassung einer geringen Menge im freiem Zustande in ihr neutrales Natriumsalz



über, dampft zur Trockne ein und steigert dann die Wärme auf 180 bis 200°. Die vorhandene freie Orthochlorphenolparasulfosäure zerfällt; das Chlorphenol geht über, während das Schwefelsäureanhydrid 2 Mol. Orthochlorphenolparasulfosäure frei macht, die nun ihrerseits der Dissociation unterliegen. Da die Schwefelsäure zweibasisch ist, erhält man schliesslich Natriumbisulfat, welches bei höherer Temperatur ebenso stark wasserentziehend wirkt wie Schwefelsäure, so dass eine gewisse Menge organischer Substanz unter Entwickelung von viel schwefliger Säure zerstört wird; die Ausbeute überschreitet aus dieser Ursache nicht 60 Proc. der theoretischen. Im Uebrigen verläuft die Reaction rasch und erfordert nur geringe Anlagekosten. — Der geeignetste Weg, die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure auszuschliessen, besteht in der Arbeit unter Wasser; aber auch hierbei muss man, um den Schutz vollkommen zu gestalten, die Orthochlorphenolparasulfosäure entweder theilweise sättigen oder hinreichend verdünnen. Im ersteren Falle benutzt man einen weniger geräumigen Autoclaven, im letzteren nimmt man eine solche Verdünnung vor, dass das Product aus der Behandlung von 100 k Phenol den Raum von etwa 4 hl einnimmt. In beiden Fällen wird ein emaillirter Autoclav benutzt und die Temperatur durch 2 bis 3 Stunden auf 180 bis 200° gehalten. Nach beendeter Reaction steht das Orthochlorphenol unter dem Wasser in Form einer schwarzen, öligen Masse, welche man nach dem Decantiren durch trockene Destillation oder Abblasen vermittels Wasserdampfes reinigt. Das gereinigte Product bildet ein klares, schwach gelblich gefärbtes Oel, das aus fast chemisch reinem Orthochlorphenol besteht. Die Ausbeute beträgt bis zu 90 Proc. vom angewendeten Phenol.

Zur Ueberführung der Dinitroverbindungen des Diphenylamins und des Carbazols in ihre Diamidoverbindungen werden nach E. Wirth (D. R. P. Nr. 139568) diese mit wasserhaltigen Sulfiden in offenen oder geschlossenen Gefässen auf Temperaturen über 110° erhitzt. 50 g p-Dinitrodiphenylamin werden in einem Autoclaven in 100 g bei etwa 90° geschmolzenen Schwefelnatriums eingerührt und die Temperatur nach Verschliessen des Autoclaven auf 140 bis 150° gesteigert. Nach einer halben Stunde ist die Reaction beendigt; die weiche Masse wird alsdann nach dem Erkalten mit wenig

Wasser ausgelaugt, abgepresst und getrocknet. Das erhaltene p-Diamidodiphenylamin ist direct technisch rein und beträgt etwa 31 g. — 100 g Dinitrocarbazol, nach dem Verfahren des Pat. 128853 gewonnen, werden mit 200 g krystallisirten Schwefelnatriums vermahlen, im Autoclaven $^1/_2$ Stunde auf etwa 160° erhitzt und nach dem Erkalten wie oben behandelt. Da das gebildete Diamidocarbazol in kaltem Wasser fast unlöslich ist, so wird nach dem Auswaschen die gesammte quantitative Ausbeute erzielt.

Zur Herstellung von trockenem, hochprocentigem Anthracen erhitzt man nach L. Luyten und E. Blumer (D. R. P. Nr. 141186) das rohe, durch Filtration aus dem Anthracenöl nach der Anthracenausscheidung als Brei gewonnene, ölhaltige Anthracen, ohne es zuvor abzupressen, mit einem von dem Anthracen abdestillirbaren Lösungsmittel für die Verunreinigungen oder mit Gemischen solcher Lösungsmittel und trennt nach dem Erkalten durch Filtration oder dergl. die Flüssigkeit von dem ungelösten bez. in der Kälte wieder auskrystallisirten Anthracen, wäscht und trocknet. 25 Th. rohes, abgetropftes Anthracen werden mit etwa 30 Th. z. B. Benzol in einem geeigneten Apparat unter guter Rührung bis zum Siedepunkt des letzteren während einiger Stunden erhitzt. Hierauf lässt man erkalten, so dass das Anthracen auskrystallisirt. Es bleiben alsdann fast alle anderen Körper in Lösung. Man filtrirt und wäscht das Anthracen mit Benzol nach, um die hochsiedenden Oele vollständig zu verdrängen. Das abfiltrirte Benzol wird durch Destillation wiedergewonnen, während die Verunreinigungen zurückbleiben. Das Anthracen, welches noch von etwas Benzol durchdrungen ist, wird auf dem Filter selbst bis auf etwas über den Siedepunkt des Benzols erhitzt und hinterbleibt in Form eines trockenen, fein vertheilten, hochprocentigen Pulvers.

Verfahren zur Darstellung der Monoformyl-1.4-naphtylendiamin-6- bez. 7-monosulfosäure von F. Gaes (D. R. P. Nr. 138031) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die wässerige Lösung von diformyl-1.4-naphtylendiamin-6- bez. -7-monosulfosaurem Alkali oder Erdalkali mit der äquimolecularen Menge der 1.4-Naphtylendiamin-6- bez. -7-monosulfosäure in Gegenwart von ameisensaurem Alkali oder Erdalkali kocht.

Zur Darstellung von Phtalsäure und Benzoësäure erhitzt die Baseler chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 138790) Naphtole mit Alkalien und oxydirend wirkenden Metalloxyden bez. Superoxyden auf 200° übersteigende Temperaturen. 10 Th. β-Naphtol, 90 Th. Aetznatron oder 80 Th. Aetzkali und 90 Th. Kupferoxyd werden mit wenig Wasser in der Wärme zu einem dicken Brei angerührt, dann getrocknet und auf 240 bis 270° so lange erhitzt, bis das Kupferoxyd in Kupferoxydul umgewandelt worden ist. Aus der Schmelze wird der grösste Theil des überschüssigen Aetznatrons mit möglichst wenig Wasser ausgelaugt, nachher die gebildeten Säuren in Wasser gelöst und von Kupferoxydul abgesaugt. Die Lösung der Salze der Säuren wird

zunächst mit Mineralsäuren annähernd neutralisirt und mit Kohlensäure übersättigt, wobei etwa unverändert gebliebenes Naphtol ausfällt; nach dem Abfiltriren desselben wird die Lösung concentrirt und unter Zusatz von Schwefelsäure erhitzt; die dabei ausfallenden Säuren werden abgehoben und durch Destillation gereinigt. Das Destillationsproduct besteht aus 10 bis 50 Proc. Benzoësäure, der Rest ist Phtalsäure. Die Trennung dieser Säuren wird in bekannter Weise vorgenommen. — Wird die Oxydation bei noch höherer Temperatur ausgeführt, so bildet sich noch mehr Benzoësäure auf Kosten der Phtalsäure. — 20 Th. β-Naphtol werden mit 100 Th. 50proc. Natronlauge oder der äquivalenten Menge Kalilauge und mit einer 15 Th. Trockengehalt enthaltenden, aus Permanganat dargestellten oder sonst regenerirten Mangansuperoxydpaste in einem Rührkessel eingedampft, dann bis auf 225 bis 250° erhitzt und während 12 Stunden bei dieser Temperatur durch die Mischung Luft durchgeleitet. Die Reactionsmasse wird mit Wasser ausgelaugt und wie oben weiter behandelt. Auch hier ist in dem Säuregemisch meistens mehr als 15 Proc. Benzoësäure enthalten. — Man erzielt ungefähr das gleiche Resultat, wenn man das Mangansuperoxyd durch etwa 30 Th. Eisenoxyd ersetzt und sonst wie bei Beispiel II verfährt. — Statt β-Naphtol kann auch α-Naphtol auf diese Weise oxydirt werden, es entsteht aber etwas mehr Benzoësäure. — Statt den reinen Naphtole kann man auch die beim Erhitzen der Naphtalinmonosulfosäuren mit Alkali entstehende Naphtolschmelze verwenden, nur setzt man in diesem Falle zu dem Gemisch von Alkali und 1 Mol. Naphtalinmonosulfosäure (also vor der Schmelze) $^1/_3$ Mol. Chlorat hinzu; es entsteht alsdann bei der Schmelze Sulfat statt Sulfit. — Anstatt das nach obigen Beispielen erhaltene Gemisch von Säuren direct zu destilliren, kann man dasselbe zuerst noch mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, behandeln und so die neben Phtalsäure und Benzoësäure noch vorhandenen Säuren zu Phtalsäure oxydiren.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 139 959) erhitzt man nicht mit schmelzenden Alkalien, sondern unter Druck mit Alkalilaugen oder mit Alkalilauge und Erdalkalien auf über 200°. Werden 3,6 k β-Naphtol mit 8,5 *l* Natronlauge (27° B.) und etwa 14 k Kupferoxyd auf 250 bis 260° unter Druck erhitzt, so kann man aus dem Reactionsproduct mit Nitrobenzol ein in Wasser und Alkalien unlösliches Product vom Schmelzpunkt 241° extrahiren, das beim Erhitzen mit mehr Alkalilaugen und Kupferoxyd weiter bis zu Phtalsäure und Benzoësäure oxydirt wird. Direct kann man diese Säuren aus α- oder β-Naphtol, z. B. wie folgt, darstellen: 3,6 k α- oder β-Naphtol, 26 *l* Natronlauge von 27° B. (oder die äquivalente Menge Kalilauge) und 36 k Kupferoxyd werden 8 Stunden lang unter Druck auf 240 bis 260° erhitzt. Von der Reactionsmasse wird der flüssige Theil abgesaugt und der Rückstand einige Male mit Wasser ausgelaugt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird erhitzt und angesäuert, wobei sich zuerst die Nebenproducte bez. Zwischenproducte und die Benzoësäure ausscheiden; die davon abfiltrirte noch warme

Lösung wird eingeengt und daraus die Phtalsäure mit überschüssiger Schwefelsäure abgeschieden. Die Benzoësäure kann von den Nebenproducten, auch von der Phtalsäure, wenn diese noch Benzoësäure enthalten sollte, durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden. Die Zwischenproducte geben für sich oxydirt auch noch Phtalsäure und Benzoësäure.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 140 999) wurde gefunden, dass nicht nur die Naphtole, sondern auch andere Substitutionsproducte des Naphtalins, wie Nitronaphtalin, Naphtylamin, Naphtalinsulfosäuren, ferner die substituirten Naphtole, wie Nitrosonaphtole, Nitronaphtole, Naphtolsulfosäuren u. s. w., beim Erhitzen mit Alkalien oder Alkalilaugen und oxydirend wirkenden Metalloxyden bis zu Phtalsäure oxydirt werden, wobei auch hier, wahrscheinlich als Spaltungsproduct der Phtalsäure, Benzoësäure gebildet wird. — Es werden z. B. 4,3 k Nitrosonaphtol mit 25 *l* Natronlauge von 27° B. und 22 k Kupferoxyd im Autoclaven etwa 2 Stunden auf 200°, dann 3 Stunden auf 240 bis 260° unter Druck erhitzt. Das Reactionsproduct wird vom Kupferoxydul abgesaugt, die Lösung concentrirt und die gebildeten Säuren mit überschüssigen Mineralsäuren heiss ausgefällt. Die Phtalsäure kann von der Benzoësäure z. B. durch Destillation getrennt werden. — *α*-Nitronaphtalin gibt beim vorsichtigen Erwärmen mit Alkalien und Metalloxyden 1-Nitro-2-naphtol und 1-Nitro-4-naphtol. Aus diesem Gemisch von Nitronaphtolen kann Phtalsäure dargestellt werden; die Isolirung der Nitronaphtole ist für diesen Zweck nicht nöthig, man kann vielmehr durch Erhitzen des Nitronaphtalins mit Alkalien oder Alkalilaugen und Metalloxyden direct bis zur Phtalsäure gelangen. — Das aus Nitronaphtalin durch Erwärmen mit Aetzalkali und Eisen- oder Kupferoxyd erhaltene Gemisch von zwei Nitronaphtolen kann als solches für die Darstellung von Phtalsäure Verwendung finden; man kann aber auch die Nitronaphtole von einander auf bekannte Weise trennen und jedes Nitronaphtol für sich oxydiren, was jedoch keinen Vortheil bietet. — 4,7 k des Gemisches der Nitronaphtole werden mit 25 *l* Natronlauge à 27° B. und 18 k Kupferoxyd unter Druck auf 240 bis 250° 3 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten des Autoclaven wird zunächst das gebildete Ammoniak abgeblasen, dann die alkalische Lösung vom Kupferoxydul abgesaugt und aus dem Filtrate die Säuren gefällt. — 4,3 k *α*-Nitronaphtalin, 7 k pulverisirtes Aetznatron und 9 k Eisenoxyd werden innig gemengt und unter häufigem Umrühren, am besten im Oelbad, 2 Stunden auf 80°, dann 2 Stunden auf 90° und 2 Stunden auf 100 bis 110° erwärmt. Nach dieser Zeit haben sich die Nitronaphtole gebildet und können als solche isolirt werden. Hierauf lässt man etwas erkalten und mischt dann weitere 4 k Aetznatron und 9 k Eisenoxyd hinzu und erhitzt auf 150°; bei dieser Temperatur beginnt unter gleichzeitigem Entweichen von Wasserdampf und bedeutender Eigenerwärmung eine lebhafte Ammoniakentwickelung, welche anhält, bis die Temperatur des Gemisches von selbst auf 210 bis 220° gestiegen ist, dann wird noch weiter bis auf 250° erhitzt und er-

kalten gelassen. Das Reactionsgemisch wird mit Wasser ausgekocht, die filtrirte, erkaltete Lösung zunächst vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, bis zur Fällung eines schwarzen, harzigen Nebenproductes, dann die abermals filtrirte Lösung eingeengt und die gebildete Phtalsäure und Benzoësäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure abgeschieden. — Die den Naphtolen entsprechenden Naphtalinsulfosäuren geben auch direct, ohne sie vorher durch Verschmelzen mit Alkali in Naphtole überzuführen, beim Erhitzen mit Alkalilaugen und Metalloxyden Phtalsäure, aber die Ausbeuten sind geringer als die, welche bei Anwendung der entsprechenden Mengen Naphtol erhalten werden. — Es werden z. B. 5,7 k α- oder β-naphtalinsulfosaures Natron, 50 *l* Natronlauge (27° B.), 0,9 Th. Natriumchlorat und 36 k Kupferoxyd 8 Stunden lang auf 260 bis 270° unter Druck erhitzt. Aus der vom Kupferoxydul abfiltrirten Flüssigkeit werden die Säuren in bekannter Weise isolirt. Die Naphtolsulfosäuren, welche die Sulfo- und Hydroxylgruppe im gleichen Kern enthalten, werden ebenfalls leicht zu Phtalsäure oxydirt. — 3,6 k α-Naphtylamin, 4 k Aetznatron, 36 k Baryumsuperoxyd und 20 *l* Wasser werden im Autoclaven 3 Stunden auf 240 bis 250° unter Druck erhitzt. Der Autoclaveninhalt wird nach dem Erkalten mit Kohlensäure gesättigt, dann unter Zusatz von Wasser gekocht, heiss abgesaugt und aus der Lösung die Phtalsäure und Benzoësäure wie sonst isolirt. Statt Natronlauge kann man in obigen Beispielen auch die entsprechende Menge Kalilauge verwenden. Die Alkalilaugen können concentrirter, aber auch verdünnter als in den Beispielen angegeben genommen werden. — Die Alkalilaugen können ferner auch zum Theil, z. B. zur Hälfte, durch Erdalkalien ersetzt werden.

Zur Darstellung von Phenylglycin oder dessen Homologen erhitzt die Baseler chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 145 376) in einer alkalisch-alkoholischen Lösung 2 Mol. Anilin oder 2 Mol. von dessen Homologen mit 1 Mol. Formaldehyd bez. 1 Mol. Methylendiarylamin und 1 Mol. Cyanalkalilösung. Ein Gemisch von 186 k Anilin (2,1 Mol.), 2 hl Alkohol und 5 *l* 30proc. Kali- oder Natronlauge wird mit 80 k einer 37,9proc. Formaldehydlösung versetzt und die Lösung erwärmt; bei Siedetemperatur des Alkohols lässt man dann die vorher erwärmte Cyanalkalilösung, z. B. 132 *l* einer 49,3proc. Cyankaliumlösung, einfliessen. Es erfolgt eine ziemlich lebhafte Reaction unter Ammoniakentwickelung und nach halbstündigem Erwärmen tritt vollständige Lösung ein. Darauf wird der Alkohol abdestillirt und das Anilin mit Wasserdampf übergetrieben. Die Lösung des phenylamidoessigsauren Salzes wird zur Trockene eingedampft. Die Ausbeuten an Phenylglycin übersteigen 90 Proc. der Theorie. — Verwendet man in obigem Beispiel statt Anilin äquivalente Mengen von dessen Homologen, so gelangt man, ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten, zu den Homologen des Phenylglycins.

Zur Darstellung von Anthranilsäureester behandelt die Baseler chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 139 218) Phtalimid

in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Hypochlorit- oder Hypobromitlösungen. — 7 k Phtalimid werden in 5 *l* 40proc. Natronlauge und 15 *l* Wasser gelöst und die Lösung mit 15 *l* Alkohol vermischt. In die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit werden 25 *l* einer auf unter 0° abgekühlten 14,8proc. Natriumhypochloritlösung zugesetzt. Die so dargestellte Mischung wird innerhalb einer halben Stunde in 80 *l* kochenden Alkohol unter gutem Umrühren eingetragen; dann wird der Alkohol abdestillirt und das Oel mit Benzol extrahirt; aus der Mutterlauge erhält man durch Ansäuren eine bei 287° schmelzende Substanz. Das Oel besteht aus Anthranilsäureester neben ein paar Procent Isatosäurediester, die von einander durch Destillation im Vacuum leicht getrennt werden können. — 7 k Phtalimid werden in 5 *l* 40proc. Natronlauge und 15 *l* Wasser gelöst (überschüssige Natronlauge wird durch Einleiten von Kohlendioxyd in Carbonat umgewandelt); die Lösung wird mit 80 *l* Alkohol vermischt und dann sowohl die Mischung wie das das Gefäss umgebende Mittel auf 25° eingestellt. Unter gutem Umrühren werden nun dazu 17,5 *l* einer Lösung von etwa 20 Proc. unterchlorigsaurem Natron (1 Mol.) rasch hinzugesetzt, wobei die Temperatur auf etwa 40° steigt; daraufhin fügt man sofort 2 k Kalkhydrat (90 Proc.) hinzu. Die Reactionstemperatur soll innerhalb weniger Minuten auf 50 bis höchstens 60° steigen. Sobald die Reaction der Hauptsache nach beendet ist, beginnt die Temperatur zu sinken. Nach $^1/_2$ Stunde wird die abgekühlte Masse filtrirt und die in der Flüssigkeit etwa noch vorhandene freie Natronlauge neutralisirt. Der Alkohol wird daraufhin abdestillirt und der Anthranilsäureester extrahirt. Aus der wässerigen Lösung wird mit Mineralsäure Anthranilsäure gefällt. — Verwendet man statt Kalkhydrat eine äquivalente Menge Natronlauge, so erhält man viel Anthranilsäure und wenig Ester. Statt Aethylalkohol kann man andere Alkohole verwenden. Die Alkoholmenge kann man stark wechseln; so kann man bei obigen Beispielen von 80 *l* Alkohol bis auf 20 *l* heruntergehen. Statt Natronlauge kann man auch Kalilauge nehmen. Ferner können Hypochloritlösungen durch Hypobromitlösungen substituirt werden. Ein kleiner Zusatz von Kobaltoxyd, Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd scheint die Reaction zu beschleunigen.

Zur Darstellung eines Condensationsproductes aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Anthranilsäure lässt G. Heller (D. R. P. Nr. 138 393) äquivalente Mengen der beiden Substanzen bei Gegenwart von Lösungsmitteln auf einander einwirken. — 27,2 k fein gepulverte Anthranilsäure werden mit 54,4 k Alkohol durchgerührt und 7,5 k Formaldehyd von 40 Proc. Gehalt zufliessen gelassen. Nach mehrstündigem Rühren ist die Reaction beendigt und das theilweise suspendirte Pulver der Anthranilsäure durch die Krystallisation der neuen Verbindung ersetzt. Man filtrirt und wäscht mit Alkohol und Wasser nach, um etwaige unveränderte Anthranilsäure zu entfernen. Die Verbindung löst sich in den meisten Lösungsmitteln schwer, lässt sich aber aus Aceton umkrystallisiren und schmilzt dann bei 157°. Die

Verbindung soll das Ausgangsmaterial zur Darstellung von Indigopräparaten bilden.

Darstellung der p-Sulfoanthranilsäure. Lässt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 138 188) auf die Nitrotoluolsulfosäure folgender Constitution



in wässeriger Lösung in der Wärme Natronlauge einwirken, so wird die Sulfosäure wesentlich verändert. Die Reaction geht unter Aufschäumen der Masse vor sich, und als Endproduct entsteht das Natriumsalz der entsprechenden Sulfoanthranilsäure, die sich beim Ansäuern in Form eines gelblichen krystallinischen Niederschlages allmählich abscheidet. Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich, zeigt eine blaue Fluorescenz, sie bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen; sowohl die sauren als die neutralen sind in Wasser äusserst leicht löslich. Bei Einwirkung von salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, die sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen mit ausgesprochenem Beizencharakter verbindet. Die Amidogruppe lässt sich ferner durch Säurereste substituiren, mit Chloressigsäure entsteht das entsprechende Glycin. Es werden z. B. 250 g o-Nitrotoluol-p-sulfosaures Natron in 500 cc heissem Wasser gelöst. Man fügt sodann 360 g gleichfalls auf etwa 90 bis 95° erhitzte Natronlauge von 40° B. hinzu. Es entsteht zunächst ein Niederschlag, der sich sodann unter heftigem Aufschäumen und Kochen löst. Man erhält die Masse durch äussere Erhitzung noch einige Zeit im Kochen, kühlt dann ab und säuert mit 500 g Salzsäure an. Nach einigem Stehen scheidet sich die Sulfoanthranilsäure krystallinisch ab.

Zur Darstellung von Anthranilsäure aus Sulfoanthranilsäure unterwirft man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 146 716) die letztere in neutraler oder schwach saurer Lösung der Elektrolyse. Eine neutrale oder schwach saure Lösung von Sulfoanthranilsäure wird im Kathodenraum mit einer Stromdichte von 100 bis 1000 Amp. oder darüber auf 1 qm Kathodenfläche so lange elektrolysirt, bis die Lösung hell und fast farblos geworden ist. Man verwendet vortheilhaft als Kathode Quecksilber oder amalgamirte Kathoden; mit wachsender Stromdichte geht die Abspaltung der Sulfogruppe rascher vor sich. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert, worauf dann die Anthranilsäure auskrystallisirt. Für die weitere Verarbeitung ist naturgemäss eine Isolirung der Anthranilsäure nicht immer erforderlich.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 147 228) wurde gefunden, dass man die gleiche Reaction auch mit sehr gutem Erfolg auf die aus der Sulfoanthranilsäure darstellbare Phenylglycinsulfocarbonsäure anwenden kann; man erhält alsdann als Resultat des Verfahrens die Phenylglycin-o-carbonsäure. Das Verfahren bleibt dasselbe wie das oben beschriebene. Als Kathode kommen auch hier Quecksilber-

oder amalgamirte Kathoden zur Anwendung; Stromdichte und Temperatur sind auf das Verfahren von geringem Einfluss. Man verwendet am besten alkalische Lösungen der Phenylglycinsulfocarbonsäure, aber auch neutrale Lösungen geben noch gute Resultate, hingegen tritt in schwach saurer Lösung die Abspaltung der Sulfogruppe nur in sehr geringem Maasse ein. Die Anwendung eines Diaphragma ist bei dem Verfahren nothwendig.

Zur Darstellung von Tetrajodphenolphtaleïn lässt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 143 596) eine wässerige Lösung von Phenolphtaleïnnatrium ($C_{20}H_{12}Na_2O_4$) in eine Lösung von Chlorjodsalzsäure einfliessen oder Chlorjod auf eine Lösung von Phenolphtaleïn in Essigsäure einwirken. — 318 g Phenolphtaleïn werden gelöst in 5 *l* Wasser und 200 cc 40proc. Natronlauge; die filtrirte Flüssigkeit läuft langsam unter Rühren ein in eine Lösung von 723 g Chlorjod und 1095 g Salzsäure (30proc.) in 10 *l* Wasser. Nach mehrstündigem Rühren wird die Fällung abfiltrirt, gewaschen, durch Umlösen aus verdünnter Natronlauge unter Ausfällen des Filtrates mit Säure gereinigt, abfiltrirt und bei 100° getrocknet. Man erhält so ein gelbes, nach dem Trocknen weisses Krystallpulver. — 318 g Phenolphtaleïn werden gelöst in 3400 cc 50proc. Essigsäure; die Flüssigkeit läuft ein in eine Lösung von 723 g Chlorjod in 1000 cc 50proc. Essigsäure; nach mehrstündigem Rühren wird die Abscheidung des Productes durch Wasserzusatz vervollständigt; die Fällung wird weiter wie vorhin gereinigt. An Stelle von 50proc. Essigsäure kann auch Eisessig genommen werden.

Zur Darstellung von Dioxynaphtacenchinon schmilzt man nach Ch. Deichler und Ch. Weizmann (D. R. P. Nr. 138 324) Oxynaphtacenchinon oder Oxynaphtacenchinonsulfosäuren mit Aetzalkalien mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels wie Kaliumchlorat. Es werden z. B. 10 k Oxynaphtacenchinon mit 30 k in wenig Wasser geschmolzenem Aetzkali und 2 k Kaliumchlorat im Autoclaven 10 Stunden auf 170° erhitzt. Man löst dann die Schmelze in Wasser, wobei das gebildete Dioxynaphtacenchinon als schwerlösliches Kaliumsalz ungelöst bleibt. Letzteres wird abfiltrirt, mit einer Säure zersetzt und der rothbraune, filtrirte und ausgewaschene und getrocknete Niederschlag aus Nitrobenzol oder Pyridin umkrystallisirt. Das so erhaltene Dioxynaphtacenchinon enthält noch etwas Monooxyverbindung beigemengt. Die vollständige Trennung beider kann durch wiederholtes Umkrystallisiren bewerkstelligt werden. — 10 k Monooxynaphtacenchinonsulfosäure werden mit 30 k Aetzkali und etwas Wasser 7 Stunden lang im Autoclaven auf 160 bis 170° erhitzt. Die Schmelze wird wie vorhin behandelt. Man erhält so das gleiche Dioxynaphtacenchinon, welches ebenfalls noch etwas Monooxyderivat beigemengt enthält. Die Anwesenheit des letzteren lässt vermuthen, dass bei der Schmelze die Sulfogruppe intermediär einfach abgespalten wird und dass das so gebildete Monooxynaphtacenchinon durch das Alkali zur Dioxyverbindung oxydirt wird.

Zur Darstellung von Dioxynaphtacenchinon bez. Dioxynaphtacenchinonsulfosäure steigern dieselben (D. R. P. Nr. 138 325) im Verfahren des Hauptpatentes 134 985 die Temperatur auf 200 bis 300° so lange, bis spectroscopisch kein Monooxynaphtacenchinon bez. keine Monooxynaphtacenchinonsulfosäure mehr nachzuweisen ist. 10 k α-Oxynaphtacenchinon werden mit 10 k Borsäure und 200 k Schwefelsäure von 96 Proc. H_2SO_4-Gehalt so lange auf 220 bis 250° erhitzt, bis eine Probe bei der spectroscopischen Untersuchung kein unverändertes Oxynaphtacenchinon erkennen lässt. Man lässt dann erkalten, giesst in Wasser, filtrirt den abgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und behandelt ihn mit heisser 5proc. Natronlauge. Hierbei scheidet sich das Natronsalz des Dioxynaphtacenchinons (= Isoäthindiphtalid) ab; es wird filtrirt und durch Behandeln mit einer Säure das freie Dioxynaphtacenchinon daraus gewonnen. — 10 k Oxynaphtacenchinon werden mit 10 k Borsäure und 200 k Oleum von 30 Proc. SO_3-Gehalt so lange auf 220 bis 250° erhitzt, bis die spectroscopische Prüfung zeigt, dass die Monooxyverbindung verschwunden ist. Man giesst dann die erkaltete Schmelze in Wasser und salzt aus der erhaltenen rothgelben Lösung die gebildete Dioxynaphtacenchinonsulfosäure durch Chlorkalium aus. Die Verbindung löst sich mit rothgelber Farbe leicht in Wasser. Ungebeizte Wolle wird in orangen, chromirte Wolle in granatbraunen Tönen angefärbt.

Zur Darstellung von α-Oxynaphtoylbenzoesäure werden nach Deichler und Weizmann (D. R. P. Nr. 141 025) Naphtophtalide bez. deren Derivate mit Aetzalkali verschmolzen. 20 k Naphtofluoran werden mit 60 k Aetzkali im Autoclaven 6 Stunden bei 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Wasser aufgelöst und mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhält so einen gelben Niederschlag, der in Alkohol, Eisessig, Benzol u. s. w. mit gelblicher Farbe äusserst leicht löslich ist und daraus krystallisirt erhalten werden kann. In wässerigen Alkalien löst sich die so gewonnene α-Oxynaphtoylbenzoësäure mit intensiv citronengelber Farbe und wird daraus durch Säuren wieder als schwefelgelber Niederschlag ausgefällt.

Darstellung tertiärer Basen der Anthrachinonreihe. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 136 778) haben gefunden, dass das Verfahren des Pat. 136 777 (J. 1902, 75) mit Erfolg auch auf Arylamidoanthrachinonderivate, welche neben den Arylamidogruppen noch negative Substituenten im Anthrachinonkern enthalten, ausgedehnt werden kann. Es werden z. B. 10 k 1.5-Nitro-p-toluidoanthrachinon (Pat. 126 542) mit 100 k 10proc. alkoholischer Dimethylaminlösung am Rückflusskühler auf 60 bis 100° erwärmt, bis keine weitere Aenderung der Farbe der Lösung zu erkennen ist oder bis die durch Abkühlen einer Probe erhaltene Krystallabscheidung in verdünnter Salzsäure ohne Rückstand löslich ist. Man lässt dann erkalten, wobei sich das gebildete 1.5-p-Toluidodimethylamidoanthrachinon in langen, glänzenden Krystallnadeln ausscheidet. — 10 k 1.5-

Nitroanilidoanthrachinon werden mit einer Mischung von 20 k Piperidin und 100 k Pyridin so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine isolirte Probe des Reactionsproductes in verdünnter Salzsäure vollkommen löslich ist. Dann wird mit 120 k Methylalkohol versetzt und die Mischung der Krystallisation überlassen. Man erhält so das 1.5-Anilidopiperidoanthrachinon in schönen, goldglänzenden Krystallen. — 10 k 1.8-Nitro-p-toluidoanthrachinon werden mit 250 k einer 10proc. alkoholischen Dimethylaminlösung so lange am Rückflusskühler gekocht, bis eine aufgearbeitete Probe kein unverändertes 1.8-Nitro-p-toluidoanthrachinon mehr nachweisen lässt, was an der charakteristischen Farbe der Lösung in 40proc. Oleum leicht zu erkennen ist. Dann lässt man erkalten, wobei das 1.8-p-Toluidodimethylamidoanthrachinon sich in schönen Krystallen abscheidet. 10 k 1.8-Nitro-p-toluidoanthrachinon werden mit einem Gemisch von 20 k Piperidin und 100 k Pyridin so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine isolirte Probe in verdünnter Salzsäure vollkommen löslich ist. Man versetzt dann mit 100 k Methylalkohol, worauf das gebildete 1.8-p-Toluidopiperidoanthrachinon in dunklen, metallglänzenden Nadeln auskrystallisirt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 144 634) wurde gefunden, dass, wenn man die secundären aliphatischen Amine durch primäre aliphatische Amine ersetzt, man zu vollständig analogen Producten gelangt, die sich ebenso, wie die Producte der Pat. 136 777 und 136 778 vor den Condensationsproducten der aromatischen Amine durch eine erheblich grössere Basicität auszeichnen. Die so erhaltenen Verbindungen sind theils direct als Farbstoffe verwendbar, theils als Ausgangskörper zur Darstellung neuer werthvoller Farbstoffe von grossem technischen Interesse. — Es werden z. B. 10 k α-Mononitroanthrachinon mit 200 k 10proc. alkoholischer Monomethylaminlösung unter Rückfluss so lange erwärmt, bis alles Nitroanthrachinon mit rother Farbe in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten krystallisirt das gebildete α-Methylamidoanthrachinon in schönen gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 167° aus. — 10 k Nitro-β-methylanthrachinon werden mit 50 k einer 5proc. Lösung von Methylamin in Pyridin in geschlossenem Gefässe 5 Stunden auf 100° erhitzt. Man lässt auf 50° erkalten, vermischt mit etwas Alkohol und gibt Wasser bis zur beginnenden Abscheidung zu. Wird diese durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht, so scheidet sich bei nachherigem Erkalten das gebildete Methylamido-β-methylanthrachinon in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 114° ab. — 5 k Mononitroanthrachinon werden mit 25 k Pyridin und 5 k Benzylamin auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Mononitroanthrachinon verschwunden ist. Man erhitzt dann das Ganze zum Kochen und lässt erkalten, wobei sich das gebildete Benzylamidoanthrachinon in orangerothen Blättchen vom Schmelzpunkt 188° abscheidet. In ähnlicher Weise wird beim Ersetzen des Benzylamins durch Amylamin das Amylamidoanthrachinon erhalten, welches lange braunrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 90° bildet. — Oder 10 k 1.8-Dinitroanthrachinon und 100 k einer 5proc.

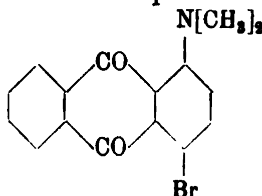
Methylaminpyridinlösung werden unter Rühren auf 50° erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch blauroth, und bald bsginnt sich das gebildete 1.8-Nitromethylamidoanthrachinon in Krystallen abzuscheiden. — Wenn die mikroskopische Prüfung einer entnommenen Probe erkennen lässt, dass alles Dinitroanthrachinon verschwunden ist, lässt man erkalten und krystallisirt das abgeschiedene 1.8-Nitromethylamidoanthrachinon aus Pyridin um, woraus man es in glänzenden granatrothen Nadeln erhält. — In gleicher Weise wird das 1.8-Nitroäthylamidoanthrachinon (glänzend braune Nadeln mit grünem Metallglanz) und das 1.5-Nitromethylamidoanthrachinon (glänzende Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer) dargestellt. — 20 k sog. *α*-Nitroanthrachinonmonosulfosäure (Natriumsalz) werden mit 100 k 10proc. wässeriger Monomethylaminlösung so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Abkühlen keine unveränderte Nitrosulfosäure mehr abscheidet. Man verdünnt dann mit etwa dem gleichen Volumen heissen Wassers und gibt so viel concentrirte Natronlauge hinzu, bis eben eine Abscheidung bemerkbar wird. Beim Erkalten scheidet sich dann das Natronsalz der gebildeten *α*-Monomethylamidoanthrachinonsulfosäure in schönen bronzeglänzenden Nadeln ab. Beim Lösen in nicht zu viel heissem Wasser und Ansäuren mit Salzsäure fällt die freie Säure in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen aus. — Ersetzt man das Monomethylamin durch Monoäthylamin, so erhält man die sehr ähnliche *α*-Monoäthylamidoanthrachinonsulfosäure. — Oder 10 k *α*-Monochloranthrachinon werden mit 200 k 10proc. alkoholischer Monomethylaminlösung im geschlossenen Gefäss so lange auf 100° erhitzt, bis alles Chloranthrachinon verschwunden ist. Beim Erkalten krystallisirt das *α*-Monomethylamidoanthrachinon aus. Zum gleichen Resultat gelangt man bei Ersatz des *α*-Monochloranthrachinons durch *α*-Monobromanthrachinon. — 10 k *β*-Chloranthrachinon werden in der zehnfachen Menge 5proc. Methylaminpyridinlösung etwa 7 Stunden auf 170° erhitzt. Man lässt auf 100° abkühlen und verdünnt mit Wasser, wobei sich bei vollständigem Erkalten das gebildete *β*-Methylamidoanthrachinon in hochrothen Nadeln abscheidet. — Analog verhalten sich 1.5- oder 1.8-Dichlor- bez. Dibromanthrachinon, so wie das 1.4-Dichloranthrachinon. Bei gemässigter Einwirkung des Amins wird bloss 1 Halogenatom substituirt. So erhält man beispielsweise durch Erwärmen von 1.5-Dibromanthrachinon mit Pyridinmethylaminlösung auf dem Wasserbade 1.5-Brommethylamidoanthrachinon (braunrothe goldglänzende Nadeln). Bei energischer Einwirkung erhält man das bereits erwähnte symmetrische 1.5-Dimethyldiamidoanthrachinon bez. das symmetrische 1.8-Dimethyldiamidoanthrachinon. — Oder 10 k Chinizarin werden mit 100 k 5proc. Methylaminpyridinlösung so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Chinizarin vollständig verschwunden ist. Man verdünnt alsdann die blauviolette Lösung mit Alkohol und lässt einige Zeit stehen, wobei sich geringe Mengen Verunreinigungen ausscheiden, welche man durch Filtration entfernt. Aus dem Filtrat wird

das Reactionsproduct durch Zusatz von viel Wasser ausgefällt, abfiltrirt und aus wenig Pyridin umkrystallisirt. Man erhält so das 1 . 4 - Oxymethylamidoanthrachinon in Form von bronzeglänzenden Krystallen. — 10 k 1.4-Bromnitroamidoanthrachinon werden mit 100 k einer 5proc. Pyridinmethylaminlösung auf etwa 60° erhitzt, bis kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist. Man verdünnt hierauf mit Alkohol, worauf beim Erkalten, event. nach Zusatz von etwas Wasser, das durch Ersatz der Nitrogruppe entstandene 1.4-Brommethylamidoanthrachinon sich ausscheidet. Dasselbe krystallisirt aus Pyridin in langen braunrothen Nadeln, welche bei 192° schmelzen. In der Mutterlauge befinden sich kleine Mengen von durch Austausch des Bromatoms entstandenem 1.4-Nitromonomethylamidoanthrachinon. — 10 k p-Dinitroanthrarufinmethyläther werden mit 100 k 5proc. Methylaminpyridinlösung bei Wasserbadtemperatur so lange erwärmt, bis der Nitroäther verschwunden ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wird das entstandene Condensationsproduct krystallinisch abgeschieden und dann aus Pyridin umkrystallisirt, woraus man es in braunen grünschimmernden Krystallen erhält. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass die Verbindung noch zwei Nitrogruppen enthält; sie ist mithin durch Substitution der Methoxylgruppen entstanden und stellt das 1.5-Dinitro-4.8-dimethyldiamidoanthrachinon dar.

Mononitroderivate der α-Alphylidoanthrachinone. Lässt man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 142 052) auf die Monoalphylidoanthrachinone, welche man z. B. durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf α-Nitroanthrachinon erhalten kann, Salpetersäure einwirken, so gelangt man zu neuen Nitroverbindungen, welche Ausgangsmaterialien zur Darstellung neuer Farbstoffe sind. Die Nitrirung wird zweckmässig in der Weise ausgeführt, dass man die Alphylidoanthrachinone in geeigneten Lösungsbez. Suspensionsmitteln mit den berechneten Mengen Salpetersäure behandelt. — 10 k fein pulverisirtes α-p-Toluidoanthrachinon in 200 k Eisessig suspendirt, werden mit 3 k (1 Mol.) Salpetersäure von 42° Bé. versetzt. Man erwärmt nun unter Umrühren 12 Stunden auf 80 bis 90°. Das Fortschreiten der Reaction lässt sich an dem Uebergang der Farbe des Gemisches in gelbroth erkennen. Wenn die Farbe sich nicht mehr ändert, lässt man erkalten, wobei das Reactionsproduct in Form eines rothen krystallinischen Niederschlags ausfällt. Man erhält es rein durch Umkrystallisation aus Pyridin, aus dem es sich in schönen hellrothen Nadeln ausscheidet. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in organischen Lösungsmitteln mit rother Farbe.

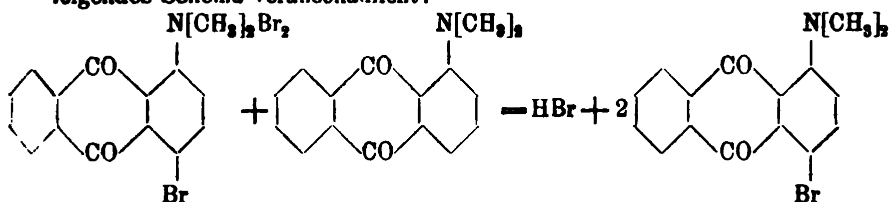
Darstellung von Halogenderivaten tertiärer Basen der Anthrachinonreihe. Behandelt man nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 146 691) die tertiären Dialkylamidoanthrachinone (Pat. 136 777) mit Halogenen, so gelangt man zu Halogenderivaten tertiärer Amidoanthrachinone, ohne dass dabei, wie es bei der Einwirkung anderer Mittel (z. B. bei der Nitrirung) der Fall ist, Alkyl-

gruppen abgespalten werden. Die so erhaltenen Halogendialkylamidoanthrachinone sind als Ausgangsmaterialien zur Darstellung werthvoller, neuer Farbstoffe von grosser Wichtigkeit, insbesondere liefern sie beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen schöne blaue bis grüne Farbstoffe. — Die Halogenisirung kann nach den verschiedensten allgemein bekannten Methoden geschehen. Unter Umständen findet neben der Substitution noch Addition von Halogen in loser Bindung statt. Diese Additionsproducte sind nun ebenfalls zur Herstellung von Farbstoffen geeignet. Das addirte, lose gebundene Halogen kann aber auch durch die üblichen halogenbindenden Mittel (Ammoniak, schweflige Säure u. s. w.) eliminirt werden. — 10 k Dimethyl-α-amidoanthrachinon werden in 4 hl Wasser und 40 *l* conc. Salzsäure gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter gutem Rühren bei einer Temperatur von 10 bis 20° 64 *l* einer 20proc. Brom-Eisessiglösung (= 4 At. Brom) zufliessen. Es scheidet sich hierbei in quantitativer Weise ein schwerer, gelblicher, krystallinischer Niederschlag ab, welcher seinem Verhalten nach als ein Additionsproduct von 1 Mol. p-Bromdimethylamidoanthrachinon und 2 At. Brom aufzufassen ist und der der Kürze halber als „Perbromid" bezeichnet werden soll. — Durch Einwirkung gewisser halogenbindender Mittel wird das lose gebundene Brom leicht abgespalten, und man erhält p-Bromdimethylamidoanthrachinon. Zu diesem Zwecke kann beispielsweise der Niederschlag von Perbromid abfiltrirt und mit Ammoniak behandelt werden, wobei unter Stickstoffentwickelung die gelbe Farbe des Perbromids in die rothe des p-Bromdimethylamidoanthrachinons übergeht. Oder man versetzt die den Niederschlag von Perbromid enthaltende saure Flüssigkeit mit Natriumbisulfitlösung, bis der Geruch nach schwefliger Säure eben bemerkbar wird, wobei der Perbromidniederschlag rasch sich löst, indem man eine klare Lösung des salzsauren Salzes des p-Bromdimethylamidoanthrachinons erhält, aus welcher letzteres durch Alkali oder Natriumacetat als braunrother krystallinischer Niederschlag abgeschieden wird. Das so erhaltene p-Bromdimethylamidoanthrachinon



krystallisirt aus Pyridin und Holzgeist in prächtigen, granatrothen Blättern vom Schmelzpunkt 178°, welche in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind und damit gut krystallisirende Salze bilden. Die Substanz löst sich in Chloroform, Pyridin u. s. w. mit gelbrother, in 40proc. Oleum mit gelber Farbe. Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Brom, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag des oben beschriebenen Perbromids. Beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen erhält man schöne grünblaue Farbstoffe. Aehnliche

Farbstoffe erhält man auch aus dem Perbromid. — Oder man trägt 10 k α-Dimethylamidoanthrachinon in 200 k Chloroform ein und lässt langsam 13 k Brom zulaufen. Es bildet sich sofort ein gelblich weisser krystallinischer Niederschlag, der aus dem beschriebenen Perbromid besteht. — Oder 10 k fein vertheiltes α-Dimethylamidoanthrachinon werden, in einem geschlossenen Gefässe in dünner Schicht ausgebreitet, der Einwirkung der Dämpfe von 13 k Brom ausgesetzt. Wenn alles Brom verschwunden ist, hat sich das Dimethylamidoanthrachinon in ein schmutzig weisses Pulver verwandelt, welches die charakteristischen Eigenschaften des beschriebenen Perbromids zeigt. — Bei der Darstellung des p-Bromdimethylamidoanthrachinons nach dem ersten Beispiel wird in Folge der Bildung des Perbromids als Zwischenproduct, wie leicht ersichtlich, die doppelte der zur Bildung der einfachen p-Bromverbindung theoretisch nothwendigen Menge Brom verbraucht. Man kann nun in rationeller Weise den Bromverbrauch auf die theoretisch nothwendige Menge beschränken, indem man die Eigenschaft des Perbromids, das addirte Brom leicht abzugeben und somit selbst bromirend wirken zu können, benutzt und beispielsweise wie folgt verfährt: 10 k Dimethylamidoanthrachinon werden in der gleichen Weise wie im ersten Beispiel bromirt, jedoch nur mit der Hälfte der dort angegebenen Brommenge, also mit 2 At. So wird dann die Hälfte des angewandten Dimethylamidoanthrachinons als Perbromid abgeschieden, während die andere Hälfte unverändert als salzsaures Salz in Lösung bleibt. Man erwärmt nun das Gemisch unter Rühren auf etwa 80°, wobei das Perbromid allmählich in Lösung geht, indem das addirte Brom sich abspaltet und das noch unveränderte Dimethylamidoanthrachinon glatt bromirt, wie es folgendes Schema veranschaulicht:



Aus der erhaltenen klaren Lösung des salzsauren Salzes des p-Bromdimethylamidoanthrachinons wird letzteres wie in Beispiel 1 durch Alkali oder Natriumacetat abgeschieden.

Genau wie das Dimethylamidoanthrachinon verhalten sich 1.5- und 1.8-Tetramethyldiamidoanthrachinon. Die Darstellung des Dibrom-1.5-Tetramethyldiamidoanthrachinon wird durch folgendes Beispiel erläutert. — 5 k 1.5-Tetramethyldiamidoanthrachinon werden in 200 *l* Wasser und 20 *l* conc. Salzsäure gelöst; in diese Lösung lässt man in der Kälte 55 *l* einer 20proc. Brom-Eisessiglösung (entsprechend 8 At. Brom) zufliessen. Auch hier scheidet sich ein Bromadditionsproduct aus, welches durch Zusatz von $7^1/_2$ *l* 40proc. Bisulfitlösung zersetzt wird, wobei eine klare Lösung des salzsauren Salzes des gebildeten p-Dibrom-1.5-Tetra-

methydiamidoanthrachinons entsteht, aus welcher letzteres durch Ammoniak oder Natriumacetat als rother krystallinischer Niederschlag abgeschieden wird. Aus Pyridin erhält man die Verbindung in prachtvollen orangerothen Blättern mit grünem Reflex vom Schmelzp. 236°. Der Körper ist in verdünnten Mineralsäuren leicht farblos löslich und bildet damit schön krystallisirende Salze. Die Lösungen in Pyridin, Chloroform, Eisessig u. s. w. sind orangeroth. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Eisessiglösung erst violettblau, worauf sich die Verbindung in schönen Krystallen abscheidet.

Zur Darstellung von 1.5- und 1.8-Nitroamidoanthrachinon lassen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 147851) auf 1.5- und 1.8-Dinitroanthrachinon aromatische Mono- oder Dialkylamine einwirken. 50 k fein vertheiltes 1.5-Dinitroanthrachinon werden in 500 k Dimethylanilin suspendirt, und die Mischung unter heftigem Rühren möglichst rasch auf den Siedepunkt des Dimethylanilins erhitzt. Das Dinitroanthrachinon geht bald mit blutrother Farbe in Lösung. Sobald eine Probe der Schmelze in überschüssiger Schwefelsäure von 60° Bé. (zum Zeichen, dass alles Dinitroanthrachinon verschwunden ist) klar löslich ist, lässt man erkalten, wobei das 1.5-Nitroamidoanthrachinon fast ganz rein in granatrothen Prismen auskrystallisirt. Bei weiterer Reduction geht es in 1.5-Diamidoanthrachinon über. Reducirt man in alkalischer Lösung, so entsteht hierbei als Zwischenstufe das in Alkalien mit olivegrüner Farbe lösliche 1.5-Amidohydroxylamianthrachinon. In analoger Weise wird aus 1.8-Dinitroanthrachinon das 1.8-Nitroamidoanthrachinon dargestellt. Wegen der grösseren Löslichkeit der 1.8-Derivate ist es hier zweckmässig, nur 5 Th. Dimethylanilin zu nehmen und das 1.8-Nitroamidoanthrachinon aus der Reactionsschmelze durch Alkoholzusatz auszufällen. — Aeusserlich sind 1.5- und 1.8-Nitroamidoanthrachinon sich sehr ähnlich. Sie können durch Reduction zu den entsprechenden Diamidoanthrachinonen bez. durch weitere Ueberführung der letzteren in die betreffenden Dioxyanthrachinone (Anthrarufin bez. Chrysazin) identificirt werden. In warmem Oleum von 40 Proc. SO_3-Gehalt ist 1.5-Nitroamidoanthrachinon mit rothvioletter, das 1.8-Derivat mit gelber Farbe löslich. — Statt des Dimethylanilins kann man in obigem Beispiel auch Diäthylanilin, Monomethyl- oder Monoäthylanilin, Monomethyl-o-toluidin oder analoge Körper anwenden. Die so in reinem Zustande erhältlichen Nitroamidoanthrachinone bilden werthvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen.

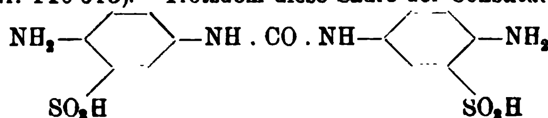
Herstellung von Condensationsproducten aus Anthrachinon-β-sulfosäure und primären aromatischen Aminen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 147277). Gemäss Pat. 136872 (J. 1902, 69) erhält man durch Zusammentreten von β-Anthrachinonsulfosäure mit p-Toluidin neue Condensationsproducte, und zwar wird hierbei die Sulfogruppe nicht abgespalten. Es wurde nun gefunden, dass obige Condensation nicht nur mit p-Toluidin, sondern auch mit

anderen primären aromatischen Aminen vor sich geht. Die Condensation geht in vielen Fällen wesentlich glatter und leichter von statten, wenn man sie bei Gegenwart eines Condensationsmittels und eines Reductionsmittels vornimmt. Es werden z. B. 20 k anthrachinon-β-sulfosaures Anilin mit 200 k Anilin auf 150° erwärmt. Die Schmelze färbt sich allmählich dunkler, und in Schwefelsäure gelöste Proben nehmen eine dunklere Farbe an, wobei eine blaue Fluorescenz auftritt. Wenn die Fluorescenz nicht mehr stärker wird, unterbricht man die Reaction und arbeitet die Schmelze in bekannter Weise durch Eingiessen in verdünnte Salzsäure auf. — Oder 20 k anthrachinon-β-sulfosaures Anilin werden mit 200 k Anilin, 30 k salzsaurem Anilin, 10 k Zinnchlorür, 10 k Borsäure auf 150° erwärmt. Man erhitzt so lange, bis die Fluorescenz in Schwefelsäure gelöster Proben nicht mehr stärker wird. Man giesst nun in verdünnte Salzsäure, filtrirt, wäscht aus und krystallisirt aus Pyridin um, wobei man schöne orangegelbe Nadeln erhält. Der Körper ist dem aus p-Toluidin erhaltenen sehr ähnlich. Er löst sich in heissem Alkohol, Eisessig, Pyridin u. s. w. gelb; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und zeigt eine intensive blaue Fluorescenz; beim Erhitzen wird die Lösung gelb und die Fluorescenz verschwindet. Oder 20 k β-anthrachinonsulfosaures o-Toluidin werden mit 200 k o-Toluidin, 30 k salzsaurem o-Toluidin, 10 k Zinnchlorür, 10 k Borsäure etwa 5 Stunden auf 150° erwärmt, wobei die Schmelze eine braungelbe Farbe annimmt. Man giesst nun in verdünnte Salzsäure, filtrirt, wäscht den Niederschlag neutral und krystallisirt ihn aus Pyridin, dem etwas Wasser zugesetzt ist, um. Das Product ist von dem Anilinderivat kaum zu unterscheiden; es löst sich ebenfalls gelb in organischen Lösungsmitteln; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schwach gelblich gefärbt und zeigt die charakteristische blaue Fluorescenz. — Ganz analog verläuft die Reaction, wenn man an Stelle der in obigen Beispielen benutzten Amine andere primäre aromatische Amine verwendet; so erhält man z. B. aus m-Xylidin ein Product, welches die gleichen Eigenschaften zeigt wie die erwähnten Körper und z. B. auch die charakteristische Fluorescenz der schwefelsauren Lösung besitzt. Die so erhaltenen Producte sollen zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Zur Darstellung alkalisch reagirender Additionsproducte polyhydroxylhaltiger aromatischer Verbindungen bringen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 141 101) die letztgenannten Verbindungen mit äquimolecularen Mengen aliphatischer Amine mit offener Kette, mit oder ohne Zuhilfenahme eines Lösungsmittels, zur Reaction. Die alkalische Reaction der neuen Producte hat sich für ihre Anwendung als photographische Entwickler sowie für ihre Verwendung in der dermatologischen Praxis als äusserst werthvoll erwiesen. 126 g Pyrogallol werden in der eben ausreichenden Menge destillirten Wassers gelöst, in 225 g einer 20proc. Dimethylaminlösung eingetragen und die

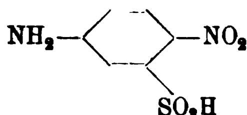
Mischung unter möglichstem Luftabschluss der Krystallisation überlassen. Aus der sich erwärmenden Lösung beginnen alsbald dicke, prismatische Säulen sich auszuscheiden, und nach kurzer Zeit ist das ganze Gefäss von wohl ausgebildeten Krystallen erfüllt. Diese werden unter möglichstem Luftabschluss abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Additionsproduct ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol und nicht in Aether löslich, seine wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, ist im verschlossenen Gefäss unbeschränkt haltbar, zersetzt sich jedoch unter Dimethylaminabspaltung bei längerem Kochen. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°. Die Analyse ergab Werthe, welche genau mit der Formel $C_6H_3(OH)_3 . NH . (CH_3)_2$ stimmten. Ebenso wie Dimethylamin reagiren andere Amine mit Pyrogallol, so wurden beispielsweise durch Vermischen von wässeriger Trimethylaminlösung mit alkoholischer Pyrogallollösung in molecularen Verhältnissen das bei 160° schmelzende Trimethylaminderivat erhalten. Es werden z. B. 110 g Resorcin in 300 cc Aether gelöst und mit 200 cc einer 22,5proc. Lösung von Dimethylamin in Aether gemischt und darauf so lange Petroläther zugefügt, bis eine schwache Trübung entsteht. Nach 24 Stunden haben sich reichliche Mengen des in prismatischen Säulen vom Schmelzpunkt 82° krystallisirenden Additionsproductes ausgeschieden. — Aehnlich reagirt Resorcin mit anderen Aminen. Analog entstehen die entsprechenden Derivate anderer Phenole, von denen hier beispielsweise das aus ätherischer Lösung in schönen Säulen anschiessende Dimethylaminbrenzcatechin vom Schmelzp. 115°, das Monomethylaminbrenzcatechin vom Schmelzp. 98°, das schön ausgebildete Prismen bildende Hydrochinondimethylamin vom Schmelzp. 132°, das Hydrochinonmethylamin vom Schmelzp. 110°, erwähnt wird. — Ebenso wie die Phenole reagiren mit den Aminen andere Körper, welche zwei oder mehrere OH-Gruppen enthalten, so die Phenolcarbonsäuren, von denen die Gallussäure beispielsweise mit Dimethylamin ein Salz des entsprechenden Additionsproductes gibt, das in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich ist. Ferner schmilzt das Dimethylaminderivat des Gallussäuremethylesters bei 164°, dasjenige des Aethylesters, aus wässeriger Lösung erhalten, bei 79°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, wasserfrei bei 122° (unscharf), das Dimethylaminderivat des α-Resorcylsäureesters schmilzt bei 95°, dasjenige des Galacetophenons bei 156°.

Darstellung einer p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 140613). Trotzdem diese Säure der Constitution



zwei Sulfogruppen im Molecül enthält, ist dasselbe befähigt, mit den verschiedensten Componenten Farbstoffe zu liefern, die ungebeizte Baumwolle direct anzufärben vermögen. Diese Farbstoffe zeichnen

sich durchweg durch hervorragende Klarheit aus. So gibt die neue Säure auch mit solchen Componenten, mit denen der p-p-Diamidodiphenylharnstoff ihrer Nüance wegen unbrauchbare Farbstoffe liefert, sehr werthvolle Azofarbstoffe. Während z. B. der durch Combination der Tetrazoverbindung dieses Körpers mit der Amidonaphtolmonosulfosäure G in saurer Lösung hergestellte Farbstoff seiner stumpfen, unscheinbaren Nüance wegen ohne jeden Werth ist, liefert der entsprechende Farbstoff aus der Diamidodiphenylharnstoffsulfosäure ein klares blaustichiges, sehr lichtechtes Roth. Das Verfahren zur Darstellung der p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure besteht darin, dass man entweder die der Formel



entsprechende Nitrometanilsäure (siehe Eger, Ber. deutsch. 21, 2579) bei Gegenwart von salzsäurebindenden Mitteln mit Phosgen behandelt und die entstandene Dinitroharnstoffdisulfosäure zur Diamidoharnstoffdisulfosäure reducirt, oder dass man Phosgen auf die in der Patentschrift 64 908 beschriebene p-Phenylendiaminmonosulfosäure einwirken lässt. Es werden z. B. 24 k Natriumsalz der p-Nitro-amidobenzol-m-sulfosäure unter Zugabe von 5,5 k calcinirter Soda in Wasser gelöst und so lange Phosgen in langsamem Strome unter Rühren eingeleitet, bis eine mit Mineralsäure angesäuerte Probe auf Zusatz von Natriumnitrit keine Diazoverbindung mehr liefert. Die Temperatur wird während der Reaction so geregelt, dass keine Ausscheidung erfolgt, auch muss dafür Sorge getragen werden, dass bis zum Schluss genügend Soda vorhanden ist, um die während des Vorganges frei werdende Salzsäure zu neutralisiren. Sobald die Bildung der Harnstoffsulfosäure vollendet ist, wird mit Mineralsäure schwach sauer gemacht und die erhaltene Lösung bez. die durch Ausscheidung der Nitrosäure entstandene Paste unter gutem Rühren auf 75 k Eisenspäne, die mit Wasser gut verrührt und zum Kochen erhitzt sind, eingetragen. Die Reduction ist nach kurzer Zeit beendet. Es wird nun filtrirt, wobei die Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure bei dem Eisen im Rückstande bleibt. Sie wird demselben durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung entzogen, filtrirt und aus dem Filtrate durch Zugabe von Salzsäure abgeschieden, wobei sie in farblosen Nadeln ausfällt. Die so erhaltene neue Säure ist rein, in Wasser sehr schwer löslich und liefert mit Natriumnitrit in saurer Suspension eine unlösliche gelbe Tetrazoverbindung. — In eine aus 18,8 k p-Phenylendiaminmonosulfosäure hergestellte warme wässerige Lösung wird unter gutem Rühren Phosgen in langsamem Strome eingeleitet, bis keine unveränderte p-Phenylendiaminsulfosäure mehr nachweisbar ist. Zweckmässig wird der grösste Theil der bei der Reaction sich bildenden freien Salzsäure ab und zu neutralisirt. Die entstandene p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure scheidet sich beim Erkalten

theilweise ab; die Abscheidung derselben wird durch Zusatz von Kochsalz vervollständigt. Die nach diesem Verfahren hergestellte Säure enthält noch geringe Mengen von Isomeren, von denen sie durch Umlösen befreit wird.

Zur Darstellung von 4-Chlor-2-nitroanisol erwärmt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 140133) Nitro-p-dichlorbenzol in molecularem Verhältniss mit Natron- oder Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung. 192 Th. Nitro-p-dichlorbenzol werden am Rückflusskühler mit 250 Th. Holzgeist und 40 Th. Natronhydrat bez. 114,3 Th. Natronlauge von 40° B. etwa 5 Stunden zum Kochen erhitzt. Alsdann wird der grösste Theil des Holzgeistes abdestillirt und das beim Erkalten auskrystallisirende Chlornitroanisol erforderlichenfalls aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene p-Chlornitroanisol bildet kleine, blassgelbe, bei 94 bis 96° schmelzende flache Prismen, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, Ligroin und Aether lösen. Die Constitution des Chlornitranisols folgt aus derjenigen des Ausgangsmaterials, des 2-Nitro-1.4-dichlorbenzols, unter Berücksichtigung der bekannten Regeln, nach welchen nur das zur Nitrogruppe orthoständige Chloratom für den leichten Austausch gegen andere Substituenten prädisponirt ist. — Das p-Chlornitroanisol kann zur Darstellung von Ausgangsmaterialien und Producten der Farbstoffindustrie Verwendung finden.

Zur Darstellung von 4.5-Dinitro-1-naphtylamin führt dieselbe Badische Fabrik (D. R. P. Nr. 145191) 1.5-Nitronaphtylamin in die entsprechende Acidylverbindung über, nitrirt dieselbe und spaltet alsdann den Säurerest ab. Das als Ausgangsmaterial erforderliche 5-Nitro-1-acetnaphtalid erhält man durch Erwärmen von 1.5-Nitronaphtylamin mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid oder aber durch Behandeln einer wässerigen Suspension der Amidoverbindung mit Essigsäureanhydrid bei mittlerer Temperatur (50 bis 70°). Dasselbe bildet, aus Eisessig krystallisirt, grosse derbe, bräunliche Prismen, welche beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver liefern. Es schmilzt bei 220°. Die Formylverbindung entsteht ausserordentlich leicht und glatt schon beim kurzen Erhitzen mit Ameisensäure; sie bildet hellgelbe Nädelchen, die bei 199° schmelzen. — 23 Th. des so erhaltenen Acetylproducts werden unter Rühren eingetragen in 138 Th. Monohydrat und nach erfolgter Lösung bei 0° 18,4 Th. Nitrirsäure, welche auf 36 Th. 50proc. Salpetersäure 64 Th. 23proc. Oleum enthält, eintropfen gelassen. Sobald die Salpetersäure verschwunden ist, wird auf 150 Th. Eis gegossen, das als hellgelbes Pulver ausgeschiedene Dinitroproduct gewaschen, gepresst und getrocknet. Es krystallisirt aus kochendem Eisessig in hellgelben verfilzten Nädelchen, welche bei etwa 244° schmelzen. Zur Verseifung werden 6 Th. des so erhaltenen Products in etwa 15 Th. Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst, die Lösung mit etwa 3,5 Th. Wasser verdünnt und etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen auf Eis scheidet sich das Dinitro-1-naphtyl-

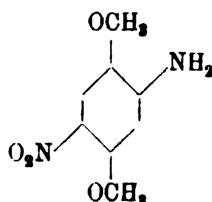
amin als bräunlichgelbes Pulver aus; durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in Form von bräunlich orangefarbenen Blättchen, welche bei etwa 236° schmelzen.

Zur Darstellung von 2-Nitro-6-diazophenol-4-sulfosäure behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 141 750) die Diazoverbindung der 2-Chlor-3-nitranilin-5-sulfosäure mit salzsäurebindenden Mitteln. Zur Darstellung der 2-Chlor-3-nitranilin-5-sulfosäure wird eine concentrirte, heisse, wässerige Lösung von 800 Th. krystallisirtem Eisenvitriol mit so viel Soda versetzt, dass nahezu alles Eisen ausgefällt ist, aber das Gemisch keine alkalische Reaction aufweist. Man trägt den so erhaltenen, im Wesentlichen aus Eisenoxydulcarbonat bestehenden Brei in eine Suspension von 160 Th. Kaliumsalz der o-o-Dinitrochlorbenzolsulfosäure in etwa 1000 Th. Wasser ein und erwärmt allmählich auf 60 bis 90°. Der Reactionsverlauf kann an der Entwickelung von Kohlensäure und Umwandlung des grünen Oxydulschlammes in braunes Eisenoxydhydrat verfolgt werden. Nach beendeter Einwirkung wird mit wenig Soda schwach alkalisch gemacht, heiss filtrirt und erforderlichenfalls das Kaliumsalz der entstandenen Chlornitranilinsulfosäure durch Einengen des Filtrates und Versetzen mit Chlorkalium abgeschieden. Für die Darstellung der Diazoverbindung ist eine solche Abscheidung nicht erforderlich. Das so erhaltene Kaliumsalz der Chlornitranilinsulfosäure ist in trockenem Zustande gelblich gefärbt; es ist leicht löslich in Wasser und wird daraus auf Zusatz von Chlorkalium als krystallinischer Niederschlag gefällt; in Alkohol ist es schwer löslich; beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es unter Feuererscheinung. — Zur Darstellung der 2-Nitro-6-diazophenol-4-sulfosäure werden 274,5 Th. des nach obigem Beispiel dargestellten Kaliumsalzes der 2-Chlor-3-nitranilin-5-sulfosäure bez. eine entsprechende Menge der Reductionslauge unter Zusatz der erforderlichen Menge Salzsäure und Nitrit zweckmässig unter guter Kühlung durch Eis diazotirt. Bei genügend grosser Concentration scheidet sich die gebildete Diazoverbindung theilweise in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen ab. Die so erhaltene Diazoverbindung vereinigt sich z. B. mit β-Naphtol zu einem schwer löslichen rothen Farbstoff, welcher Wolle in röthlich braunen Tönen anfärbt, die durch Behandlung mit Chromaten nicht verändert werden. Nach dem Versetzen mit überschüssiger Soda oder Natriumacetat u. s. w. und kurzem Stehenlassen ist die Umwandlung eingetreten, daran erkenntlich, dass mit β-Naphtol ein blauvioletter Farbstoff entsteht, welcher Wolle in violetten Tönen anfärbt, die durch Behandeln mit Chromaten in Schwärzlichviolett übergehen.

Halogensubstituirte Monoamidoantrachinone der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 138 134). Die nach Pat. 114 840 (J. 1900, 90) verwendete Diamidoanthrachinonsulfosäure wird hier zum Zwecke der Darstellung von Halogen-β-monoamidoanthrachinonen durch diejenige β-Monoamidoanthrachinonsulfo-

säure, welche durch Sulfirung von β-Monoamidoanthrachinon erhältlich ist, ersetzt. Es wird z. B. 1 Th. β-Amidoanthrachinonsulfosäure (dargestellt durch Sulfiren des von Perger [Ber. deutsch. 12, 1567] beschriebenen Monoamidoanthrachinons mittels Oleum mit oder ohne gleichzeitigem Zusatz von Borsäure) in 30 Th. Wasser gelöst, mit 3 Th. Brom versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es wird dann auf dem Wasserbad etwa 4 Stunden erwärmt, der orangegelbe Niederschlag abfiltrirt, heiss gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Bromderivat stellt ein orangegelbes, in Wasser vollständig unlösliches Pulver dar; es löst sich in Alkohol mit orangegelber, in Schwefelsäure von 66° B. sowie in concentrirter Schwefelsäure und Borsäure mit gelber Farbe. Das hier zur Verwendung gekommene Sulfirungsproduct bildet ein orangegelbes Pulver, welches in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich löslich ist mit gelber Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, welche nach Zusatz von Borsäure kaum verändert wird. Es färbt chromgebeizte Wolle gelb an. — Oder 1,5 Th. β-Amidoantrachinonsulfosäure werden in 25 Th. concentrirter Salzsäure suspendirt, bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Th. Kaliumchlorat versetzt und etwa 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt; alsdann wird die Mischung auf Wasserbadtemperatur erwärmt, bis die Abscheidung des sich bildenden eigelben Niederschlags eine vollständige ist. Hierauf wird die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt, filtrirt und gewaschen. Das gebildete Chlorderivat bildet im trockenem Zustande ein eigelbes, im Wasser unlösliches Pulver; es löst sich in Benzol leicht, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht mit gelber Farbe; seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure und auch in Borschwefelsäure ist orangegelb. Es ist nicht nöthig, zur Darstellung der Halogenderivate die Sulfosäuren in isolirtem Zustand zu verwenden; man kann vielmehr direct die in Wasser gegossene Sulfirungsschmelze zur Halogenisirung benutzen. Diese Halogenverbindungen sollen als Ausgangsmaterialien zu neuen Farbstoffen der Anthrachinonreihe dienen.

Darstellung von Nitroamidohydrochinondialkyläthern. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 141 975) hat gefunden, dass die Einwirkung von methyl-(alkyl-) alkoholischem Alkali auf das obige Nitrochloranisidin und analoge Aether schon bei niedrigen Temperaturen von statten geht, und zwar unter vollkommen glattem Verlauf der Reaction, wobei man in vorzüglicher Ausbeute den Nitroamidohydrochinondimethyläther



bez. den Methyläthyl- oder andere Dialkyläther erhält. — Es werden z. B. 203 Th. Nitrochloranisidin und 56 Th. Kaliumhydrat 100proc. in 800 Th. Methylalkohol im Autoclaven während 8 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Methylalkohol vollständig abdestillirt, worauf man den Rückstand mit kochendem Benzol aufnimmt und die Benzollösung heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der Nitroamidohydrochinondimethyläther aus. Zur Darstellung des Methyläthyläthers verfährt man in ganz analoger Weise mit dem Unterschied, dass statt Methyl- Aethylalkohol zur Anwendung kommt. — Der Dimethyläther ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, gut löslich, krystallisirt aus dem letzteren in gelben blätterigen Prismen vom Schmelzpunkt 158° und ist mit demjenigen Product identisch, welches man durch Verseifen des von Bässler beschriebenen Nitroacetamidohydrochinondimethyläthers (Ber. deutsch. 17, 2121) vom Schmelzpunkt 164° erhält. Der Methyläthyläther ist ebenfalls gut löslich in organischen Lösungsmitteln und krystallisirt aus Benzol in gelbbraunen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 148°. Die so erhältlichen Verbindungen sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Darstellung von Nitronitraminen bez. Nitraminen der Anthrachinonreihe nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 146 848). Im Pat. 108 873 (J. 1900, 190) ist ein Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten von Diamidoanthrachinonsulfosäuren beschrieben, welches darin besteht, dass die letzteren mit nitrirenden Mitteln behandelt werden. Im Pat. 111 866 (J. 1900, 88) ist alsdann die Darstellung von Nitroderivaten von Dialphyldiamidoanthrachinonen auf analogem Wege beschrieben worden. Schliesslich ist im Pat. 121 155 (J. 1901, 178) gezeigt worden, dass auch Dialphyldiamido- und Monoalphylmonoamidoanthrachinonsulfosäuren in Nitroderivate überführbar sind. Die genauere Untersuchung der entstandenen Producte hat nun ergeben, dass diejenigen des Pat. 108 873 einem anderen Typus angehören als diejenigen des Pat. 111 866. Während nämlich erstere Nitroverbindungen gewöhnlicher Art wahre Nitroderivate mit fest gebundenen Nitrogruppen sind, enthalten letztere die Nitrogruppen theilweise fest, theilweise (in einzelnen Fällen ausschliesslich) locker gebunden und sind durch eine mehr oder minder ausgesprochene Explosionsfähigkeit bez. Zersetzlichkeit charakterisirt. Dementsprechend lassen sich die Nitrogruppen theilweise oder ganz z. B. durch Erhitzen mit indifferenten Mitteln, wie Nitrobenzol, aromatischen Kohlenwasserstoffen u. s. w., Phenolen allein oder in schwefelsaurer Lösung u. s. w. aus dem Molecül eliminiren. Es können daher die Verbindungen der zweiten Klasse als Nitramine betrachtet werden, welche aus den Amidoproducten durch Substitution eines Amid- (Imid-) wasserstoffes gegen NO_2 hervorgegangen sind, und daher die Atomgruppe (bez. -gruppen)



$$— NH — NO_2 \text{ bez. } — N (Alphyl) — NO_2$$

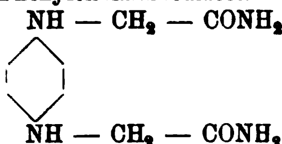
ein oder mehrere Male enthalten. — Es hat sich weiter gezeigt, dass die im Pat. 121 115 beschriebenen Verbindungen je nach der Menge der verwendeten Salpetersäure theils dem einen, theils dem anderen Typus angehören. Das genauere Studium dieser Vorgänge der Amidoanthrachinonderivate hat ergeben, dass dieselben meist nach Belieben in die eine oder die andere Klasse von Nitroderivaten übergeführt werden können. Es entstehen nämlich bei der Einwirkung beschränkter Salpetersäuremengen zunächst die im Kern substituirten Nitroderivate, und erst dann, wenn diese Kernsubstitution vollendet ist, treten bei Anwendung überschüssiger Salpetersäure die weiteren Nitrogruppen an den Aminstickstoff. Dementsprechend beruht die Bildung der nur im Kern nitrirten Verbindungen des Pat. 108 873 auf der Abwesenheit grösserer Mengen überschüssiger Salpetersäure, während diejenige der Nitronitraminderivate des Pat. 111 866 auf die Verwendung eines grossen Salpetersäureüberschusses zurückzuführen ist. Ein Analoges gilt für die Producte des Pat. 121 155. — Naturgemäss können Nitronitramine durch überschüssige Salpetersäure nur in denjenigen Fällen entstehen, in welchen noch durch NO_2 substituirbarer Kernwasserstoff vorhanden ist; wo dies nicht der Fall, tritt die Nitrogruppe nur an die Stelle von Wasserstoff der NH_2-Gruppe, und es resultiren reine Nitramine. — Das neue Verfahren besteht darin, dass diese Amidoanthrachinonderivate mit Salpetersäure oder anderen Nitrirungsmitteln im Ueberschuss behandelt werden. Zur Darstellung verwendet man Salpetersäure allein, in flüssiger Form oder als Dampf oder Salpeterschwefelsäure oder ähnlich wirkende Nitrirungsmittel. Diese Nitramine liefern in verschiedenster Richtung bisher unbekannte werthvolle Farbstoffe, sei es, dass sie mit aromatischen Aminen condensirt oder mit rauchender Schwefelsäure, mit Schwefelsäuresesquioxyd, Schwefelsäure und Borsäure behandelt oder einfach reducirt werden. — 1 Th. 1.5-Diamidoanthrachinon wird in 10 Th. 66proc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen unter weiterer Kühlung in 10 Th. rauchende Salpetersäure eingegossen. Diese Mischung wird einige Zeit gut gerührt und dann unter Vermeidung von Erwärmung auf Eis gegossen. Der ausgeschiedene hellorangegelbe Niederschlag wird abfiltrirt, durch gelindes Abpressen von der anhaftenden Säure befreit und alsdann an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. — Oder 1 Th. Dibromdiamidoanthrachinon (1.5) wird unter Kühlung eingetragen in 7 Th. rauchende Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. unter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 30° steigt. Es tritt Lösung ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Nitroderivat als gelber krystallinischer Niederschlag ab. Es wird abgesaugt und an der Luft getrocknet. Die bisher nach diesem Verfahren hergestellten Producte verpuffen bei starkem Trocknen unter Feuererscheinungen, manchmal tritt diese Zersetzung schon bei gelindem Erwärmen ein. — Oder 10 Th. β-Amidoanthrachinon werden unter guter Kühlung in 45 Th. Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. eingetragen unter Vermeidung einer höheren

Temperatur als 20° und unter beständigem Rühren. (Die Salpetersäure wird zweckmässig vorher durch Behandlung mit einem trockenen Luftstrom von gelösten Stickstoffoxyden befreit.) Das β-Amidoanthrachinon geht zuerst in Lösung und das gebildete 1-Nitro-2-Nitramin scheidet sich allmählich als hellgelbes krystallinisches Pulver ab. Die Reactionsmasse wird mit Eisessig verdünnt, filtrirt, der Rückstand mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die mit Salpeterschwefelsäure erhaltenen Producte zeigen eine grössere Wasserlöslichkeit als die mit Salpetersäure allein erhaltenen, sie dürfen demnach wohl als Sulfosäuren der Nitroderivate betrachtet werden.

Zur Darstellung von Esterthioamiden der Phenylglycin-o-carbonsäure lagert dieselbe Badische Fabrik (D.R.P.Nr. 141 698) an die ω-Cyanmethylanthranilsäureester Schwefelwasserstoff in der bei der Darstellung von Thioamiden aus Nitrilen üblichen Weise an. Es werden z. B. 100 Th. ω-Cyanmethylanthranilsäuremethylester in 400 Th. Alkohol suspendirt. Dazu gibt man 160 Th. alkoholisches Ammoniak. Man sättigt mit Schwefelwasserstoff und lässt 12 Stunden stehen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Thiamidesters liegt bei 178°. In analoger Weise verfährt man bei der Darstellung der übrigen Thiamidsäureester, welche an Stelle des Methyls andere Alkylreste enthalten. Der Aethylester schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 188°. Die Esterthiamide können leicht in Derivate übergeführt werden, welche wichtige Ausgangsmaterialien für die Darstellung von künstlichem Indigo bilden.

Verfahren zur Darstellung von Phenylen-p-diglycin und Toluylen-p-diglycin der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P.Nr. 145 062) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Glykolsäurenitril bez. dessen Componenten, d. h. Formaldehyd und Blausäure oder deren Salze auf p-Phenylendiamin bez. p-Toluylendiamin bez. Cyanalkalien auf die Bisulfitverbindungen der Condensationsproducte von p-Phenylen- bez. p-Toluylendiamin mit Formaldehyd einwirken lässt und die so entstehenden Dinitrile in derselben oder in einer besonderen Operation verseift. — Zur Darstellung des Phenylen-p-diglycins aus p-Phenylendiamin und Glykolsäurenitril fügt man zu einer heissen Lösung von 21,6 Th. p-Phenylendiamin in etwa 150 Th. Wasser eine Lösung von Glykolsäurenitril, entsprechend 2 Mol. des Nitrils. Man erhitzt hierauf das Gemenge zum Sieden, wobei sich das p-Phenylendiamidodiacetonitril krystallinisch abscheidet. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 170 bis 171°. Das so gewonnene rohe Dinitril wird abfiltrirt und mit der berechneten Menge (2 Mol.) einer wässerigen Aetzalkalilösung anhaltend gekocht, wobei unter Ammoniakentbindung Verseifung zu Phenylen-p-diglycin erfolgt. Sobald alles klar gelöst ist, lässt man erkalten und fällt hierauf das entstandene p-Diglycin durch Hinzufügen der berechneten Menge einer verdünnten Mineralsäure. —

Das Phenylen-p-diglycin ist leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, dagegen fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Aus sehr viel siedendem Wasser kann man es umkrystallisiren; es schmilzt dann unter Zersetzung bei 233 bis 235°. Die Verseifung des p-Phenylendiamidodiacetonitrils zu Phenylen-p-diglycin kann man auch auf dem Umwege über das p-Phenylendiamidodiacetamid vornehmen. Man trägt zu diesem Zwecke das Dinitril unter Kühlen in kalte, concentrirte Schwefelsäure ein. Nach 24stündigem Stehen giesst man auf Eis und fällt aus der sauren Lösung durch vorsichtiges Abstumpfen der Säure mit Soda das p-Phenylendiamidodiacetamid:



aus. Dasselbe ist krystallinisch, unlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in kalten Alkalien, löslich in verdünnter heisser Salzsäure. Es schmilzt unter Zersetzung bei 270 bis 275°. Durch anhaltendes Kochen dieses Diamids mit verdünnten Alkalien erfolgt unter Ammoniakentwickelung Lösung und Verseifung zu Phenylen-p-diglycin. — Zur Darstellung des p-Phenylendiamidodiacetonitrils bez. des Phenylen-p-diglycins ist nicht erforderlich, vom fertigen Glycolsäurenitril auszugehen; man kann vielmehr dessen Componenten, d. h. Formaldehyd und Blausäure in Anwendung bringen: Zu einer heissen Lösung von 11 Th. p-Phenylendiamin in etwa 100 Th. Wasser fügt man 30 Th. wässerige Blausäure (mit 18 Proc. HCN) und 15 Th. Formaldehydlösung (mit 40 Proc. HCHO). Es beginnt alsbald die Abscheidung des krystallisirten Dinitrils, dessen Weiterverarbeitung wie vorhin ausgeführt wird. Es kann eine Vereinfachung des Verfahrens dadurch erzielt werden, dass man an Stelle der freien Blausäure die Alkalisalze derselben mit p-Phenylendiamin in Wechselwirkung bringt; dann wirkt das Alkali des Cyanids verseifend auf das vorübergehend entstehende p-Phenylendiamidodiacetonitril, und man gelangt so in einer Operation zum Phenylen-p-diglycin. Zu einer Lösung von 33 Th. p-Phenylendiamin und 42 Th. Cyankalium fügt man 45 Th. Formaldehyd (40proc.) und kocht das Gemenge etwa eine Stunde am Rückflusskühler. Hierauf lässt man erkalten und fällt das Phenylen-p-diglycin durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Mineralsäure. — Zur Darstellung des p-Phenylendiamidodiacetonitrils bez. des Phenylen-p-diglycins kann man auch die Verbindung beider (Schiff'sche Base) anwenden. Dieselbe erhält man, wenn man zu einer Lösung von 11 Th. p-Phenylendiamin in 100 Th. Wasser 15 Th. Formaldehyd (40proc.) hinzufügt. Die Verbindung stellt ein schwach bläulich gefärbtes Pulver dar, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalibisulfitlösungen; sie schmilzt unter Zersetzung bei etwa 235°. Zum Zwecke der Darstellung des p-Phenylendiamidodiacetonitrils werden 13,2 Th.

dieser Verbindung mit Wasser angerührt und 30 Th. einer 18proc. Blausäurelösung hinzugefügt. Nach längerem Stehen ist der grösste Theil in das Dinitril umgewandelt; einer vollkommenen Umwandlung dagegen steht die vollkommene Unlöslichkeit des Ausgangsmaterials hindernd im Wege. Man kann hier jedoch in zweierlei Weise die Umsetzung zu einer vollkommenen gestalten, indem man nämlich a) auf die p-Phenylendiaminformaldehydverbindung nicht freie Blausäure, sondern ein Alkalisalz derselben einwirken lässt. Das dabei vorübergehend entstehende Nitril wird durch das Alkali des Cyanids sofort verseift und geht als Phenylen-p-diglycinalkali in Lösung. Zu diesem Zwecke wird die aus 11 Th. p-Phenylendiamin und 15 Th. Formaldehyd erhaltene Verbindung mit einer wässerigen Lösung von 14 Th. Cyankalium (96proc.) so lange gekocht, bis alles klar gelöst ist und kein Ammoniak mehr entweicht. Aus der erkalteten Lösung wird das Phenylen-p-diglycin durch verdünnte Mineralsäuren ausgefällt; — b) indem man auf die in Wasser gelöste Bisulfitverbindung des p-Phenylendiaminformaldehydcondensationsproducts Cyanalkalien einwirken lässt. Hierbei entsteht das p-Phenylendiamidodiacetonitril in theoretischer Ausbeute. — Zum Zwecke der Ausführung wird das aus 11 Th. p-Phenylendiamin und 15 Th. Formaldehyd (40proc.) entstehende Condensationsproduct mit etwa 60 Th. einer etwa 35- bis 40proc. technischen Natriumbisulfitlösung durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, dazu fügt man eine gesättigte Lösung von 14 Th. Cyankalium (96proc.) und erwärmt einige Zeit im Wasserbade. Dabei scheidet sich das Dinitril krystallinisch ab und wird in der oben beschriebenen Weise weiter verarbeitet. — Ersetzt man in obigen Beispielen das p-Phenylendiamin durch die äquivalente Menge p-Toluylendiamin, so entstehen die analogen Verbindungen der Toluylenreihe, und zwar das Toluylen-p-diglycin vom Schmelzpunkt 150 bis 160° und das p-Toluylendiamidodiacetonitril vom Schmelzpunkt 100 bis 103°. — Das Phenylen-p-diglycin und das Toluylen-p-diglycin sollen Verwendung finden einerseits als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen, andererseits zur Hervorrufung des latenten photographischen Bildes.

Zur Darstellung von Anthrachrysondialkyläthern behandeln dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 139 424) das Natriumsalz des Anthrachrysons mit Dialkylsulfaten. Besonders glatt erfolgt die Alkylirung, wenn man Anthrachrysonnatrium mit dem Dialkylsulfat auf Wasserbad- oder höhere Temperatur erwärmt. So erhält man beispielsweise den Anthrachrysondimethyläther, wenn man trockenes Anthrachrysonnatrium mit der gleichen oder der doppelten Menge Dimethylsulfat bis zum Verschwinden des Anthrachrysonnatriums auf dem Wasserbade erwärmt. Das erhaltene Reactionsproduct wird mit Wasser aufgekocht, gewaschen und ist so gut wie rein. In den leicht flüchtigen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., ist es sehr schwer löslich. Leichter löslich ist es in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Pyridin, Anilin, Nitrobenzol, Acetessig-

ester. Es krystallisirt aus Anilin leicht in bronzegelben Blättern, die bei 280 bis 285° (uncorrigirt) schmelzen. — Die Anthrachrysondialkyläther lassen sich durch Sulfuriren, Nitriren und Reduciren in werthvolle Anthracenfarbstoffe überführen.

Zur Darstellung von Dinitroanthrachrysondialkylätherdisulfosäuren sulfuriren die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 139 425) die Anthrachrysondialkyläther mit rauchender Schwefelsäure und nitriren dann zu Dinitrodisulfosäuren. — Nach dem Verfahren des Pat. 125 576 werden alkylirte Diamidodioxyanthrachinone sulfurirt, die sowohl an den Amidogruppen, wie an den Hydroscylygruppen alkylirt sind. Bei der Sulfurirung aber werden bekanntlich die am Stickstoff sitzenden Alkylgruppen nicht abgespalten, während die eigentlichen Aethergruppen, d. h. die Phenoläther, verseift werden. Dies geht auch daraus hervor, dass die aus den Producten des Pat. 125 576 entstehenden Sulfosäuren sämmtlich die Fähigkeit besitzen, Wolle in saurem Bade blau anzufärben, eine Eigenschaft, die nur dann möglich ist, wenn neben den Amido- bez. Alkylamidogruppen freie, nicht ätherificirte Hydroxyle vorhanden sind. Im Gegensatz hierzu werden bei dem Verfahren zur Darstellung der Dinitroanthrachrysondialkyläthersulfosäuren aus den Anthrachrysondialkyläthern sowohl bei der Sulfurirung als bei der nachfolgenden Nitrirung die Phenoläthergruppen nicht verseift. Dieses Verhalten der Anthrachrysondialkyläther ermöglicht ihre Verwendung zur Herstellung von sauerfärbenden blauen Wollfarbstoffen, die im Gegensatz zu den blaufärbenden Wollfarbstoffen des Pat. 73 684 ihre Nüance beim Kochen im Färbebad nicht ändern. — So erhält man z. B. die Dinitroanthrachrysondimethylätherdisulfosäure, indem man Anthrachrysondimethyläther mit der zehnfachen Gewichtsmenge 10proc. Oleums auf ungefähr 100° erhitzt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. In das erkaltete Sulfurirungsgemisch lässt man unter Kühlung die auf 2 Mol. berechnete Menge Salpetersäure in Form von Nitrirsäure langsam einfliessen und führt durch gelindes Erwärmen die Nitrirung zu Ende. Die rothe schwefelsaure Lösung erstarrt allmählich zu einem Krystallbrei, der auf Eis gegeben wird. Die heisse verdünnte schwefelsaure Lösung der Sulfosäure wird mit Chlorkalium oder Kochsalz ausgesalzen. Das Kalisalz scheidet sich beim Erkalten in rubinrothen derben Krystallen ab und kann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden. Es löst sich in Wasser mit dunkeloranger Farbe. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali dunkelroth und scheidet das schwerlösliche, krystallinische, zinnoberrothe neutrale Salz ab. In conc. Schwefelsäure lösen sich die Salze der Sulfosäure mit oranger Farbe auf. — Die Dinitroanthrachrysondialkylätherdisulfosäuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Zur Darstellung der Dinitroanthraflavinsäuredimethyläthersulfosäure sulfurirt man nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 143 858) den Dimethyläther der Anthraflavinsäure bei Wasserbad-

temperatur mit der 10- bis 15fachen Gewichtsmenge 5- bis 10proc. Oleums bis zur Wasserlöslichkeit und lässt in das erkaltete Sulfurirungsgemisch unter Kühlen 2 Mol. Salpetersäure in Form von Nitrirsäure langsam einfliessen. Nach einiger Zeit, besonders leicht bei Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure, erstarrt die Masse. Sie wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Chlorkalium ausgesalzen. Zur Reinigung wird das rohe Kalisalz in Kaliumcarbonatlösung gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Es krystallisirt in gelbrothen Nadeln, die sich in Wasser mit gelbrother Farbe lösen. Zusatz von Alkali zur wässerigen Lösung färbt dieselbe etwas dunkler. In concentrirter Schwefelsäure ist das Salz kaum löslich. — In gleicher Weise kann die Dimethylisoanthraflavinsäure, die man nach derselben Methode wie die Dimethylanthraflavinsäure aus Isoanthraflavinsäure und Jodmethyl darstellt und die gelbe, bei 215° (uncorr.) schmelzende Nädelchen bildet, in die Dinitrosulfosäure übergeführt werden. Die Eigenschaften der letzteren decken sich im Grossen und Ganzen mit denen der Nitroanthraflavinsäuredimethyläthersulfosäure. Ihre Salze zeichnen sich durch eine grössere Löslichkeit aus. — Statt der Dimethyläther können auch die Diäthyläther der Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäure nach dem gleichen Verfahren behandelt werden. Die Producte sollen zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Zur Darstellung alkylirter und arylirter Amidochlorfluorane erhitzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 139727) Fluoresceïnchlorid bez. Dichlorfluoresceïnchlorid mit den salzsauren Salzen der aromatischen und fetten Amine bei Gegenwart von überschüssigem Chlorzink unter gleichzeitiger Vermeidung eines grösseren Ueberschusses an basischen Zusätzen auf etwa 160 bis 170°. Zur Darstellung des Diäthylamidochlorfluorans werden in einem offenen gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel 30 k salzsaures Diäthylamin mit 42 k festem Chlorzink geschmolzen und bei 100 bis 140° 10,2 k Zinkoxyd zugefügt. In dieses Gemisch trägt man bei 160 bis 165° nach und nach eine Mischung von 60 k Fluoresceïnchlorid und 11 k Zinkoxyd ein. Unter Rühren erhitzt man die allmählich teigig werdende und gelbgrünen Metallglanz annehmende Masse so lange auf 160 bis 165°, bis kein unverändertes Fluoresceïnchlorid mehr vorhanden ist. Man erkennt dies beim Lösen einer Probe in angesäuertem Sprit, in welchem das Fluoresceïnchlorid sehr schwer, das Diäthylamidochlorfluoran, sowie Chlorzink und salzsaures Diäthylamin leicht löslich sind. Die Reaction ist nach etwa 18 Stunden beendet. Die erkaltet spröde, stark metallglänzende Schmelze wird zerkleinert und mit Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure mehrmals ausgezogen. Das abgepresste und getrocknete Product ist sodann fertig zur weiteren Verwendung. Es bildet ein schwach rosa gefärbtes Pulver, nach weiterer Reinigung durch Umlösen aus Sprit röthliche Krystalle vom Schmelzpunkt 148°; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in starker heisser Salzsäure mit rothgelber Farbe. In Sprit löst

es sich ziemlich schwer farblos, leicht bei Säurezusatz mit rothgelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure gelb. — Ersetzt man in obigem Beispiel das Fluoresceïnchlorid durch die äquivalente Menge, 5,5 k, Dichlorfluoresceïnchlorid (abgeleitet von der Dichlorphtalsäure), so erhält man bei sonst gleicher Arbeitsweise das Dichlordiäthylamidochlorfluoran. Nach Entfernung von etwas nebenher gebildetem Dichlortetraäthylrhodamin durch Ausziehen mit verdünntem, schwach saurem Sprit erhält man dieses Fluoranderivat als schwach rosa gefärbtes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich mit gelbrother Farbe in starker heisser Salzsäure, in neutralem Sprit mit schwacher Rosafarbe ziemlich schwer, leicht in saurem Sprit mit gelbrother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure gelb löslich. — In ganz analoger Weise werden das bereits im Pat. 85 885 beschriebene Monäthylamidochlorfluoran, sowie aus salzsaurem Monomethylamin und Dimethylamin und Fluoresceïnchlorid das Monomethyl- und Dimethylamidochlorfluoran dargestellt. Das Monomethylderivat schmilzt aus Sprit durch Umlösen gereinigt bei 168°, das Dimethylderivat bei 218°. — Als Beispiel für die Darstellung der alphylirten Amidochlorfluorane soll diejenige des o-Tolylderivats dienen. 30 k Fluoresceïnchlorid werden mit 27,5 k salzsaurem o-Toluidin, 21 k Chlorzink und 11 k Zinkoxyd gut gemischt und auf 160 bis 170° erhitzt. Die Masse erweicht allmählich zu einer zähflüssigen, gelbgrün glänzenden Schmelze. Die Reaction verläuft hier schneller wie bei Verwendung der fetten Amine und ist nach etwa 6 Stunden kein Fluoresceïnchlorid mehr nachzuweisen. Die gepulverte Schmelze wird mit Wasser und Salzsäure ausgezogen. Das abgepresste und getrocknete Product besitzt in Folge von etwas nebenbei gebildetem Ditolylrhodamin meist eine schwach violette Farbe. Nach Umlösen aus Sprit erhält man es rein und farblos. Amidochlorfluorane finden wichtige technische Verwendung zur Herstellung gemischter Rhodamine.

Zur Herstellung von Phtalchlorimid leiten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 139553) Chlor in eine wässerige Suspension von Phtalimid ein. 50 Th. fein gepulvertes Phtalimid werden in 500 Th. Wasser suspendirt und unter Rühren ein Chlorstrom eingeleitet, wobei man die Temperatur bei etwa 10 bis 20° erhält. Die Reaction ist beendet, wenn die theoretisch nothwendige Menge Chlor eingeleitet ist. Das Phtalimid verwandelt sich in der Suspension allmählich in Phtalchlorimid, welches durch Filtration von der verdünnten Salzsäure zu trennen ist.

Darstellung von Phenylamidoacetonitril. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 138098) haben gefunden, dass das Nitril der Glykolsäure (OH) — CH_2 — CN mit molecularen Mengen Anilin bez. dessen Homologen oder Substitutionsproducten in Wechselwirkung tritt unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Phenylamidoacetonitril bez. dessen Homologen oder Substitutionsproducten, entsprechend folgender einfachsten Formelgleichung:



$$C_6H_5 . NH_2 + (OH) . CH_2 - CN = H_2O + C_6H_5NH . CH_2 . CN.$$

Diese Umsetzung vollzieht sich langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und vollkommen bei höherer Temperatur. — Zur Darstellung von Phenylamidoacetonitril werden 9,3 Th. Anilin mit 5,7 Th. Glykolsäurenitril in wässeriger oder wässerig-alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden des Anilins bei Wasserbadtemperatur digerirt oder bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nachdem alles Anilin aufgebraucht ist und event. angewendeter Alkohol abdestillirt wurde, scheidet sich das Phenylamidoacetonitril als bald erstarrendes Oel ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin zeigt es den bekannten Schmelzp. von 42 bis 43° und liefert beim Verseifen in bekannter Weise Phenylglykokoll. — Verwendet man in obigem Beispiele an Stelle des Anilins die äquivalente Menge o-Toluidin, so erhält man in gleicher Weise das o-Tolylamidoacetonitril, welches beim Verseifen o-Tolylglycin liefert. — In gleicher Weise erhält man endlich mit p-Toluidin das bekannte p-Tolylamidoacetonitril bez. daraus das p-Tolylglycin. — Zur Darstellung der Phenylamidoacetonitril-o-carbonsäure werden 16 Th. anthranilsaures Natron in wässeriger oder wässerig-alkoholischer Lösung mit 5,7 Th. Glykolsäurenitril bis zum Verschwinden der Anthranilsäure erhitzt. Nach erfolgter Umsetzung (und nachdem etwa angewendeter Alkohol abdestillirt wurde) wird aus der Lösung mit verdünnten Säuren die bekannte Phenylamidoacetonitril-o-carbonsäure ausgefällt. Nach bekannten Methoden verseift, liefert dieselbe Phenylglycin-o-carbonsäure.

Zur Darstellung der Diphenylamin-di-o-carbonsäure erhitzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 145 605) die Alkali- oder Erdalkalisalze der o-Chlor- bez. o-Brombenzoësäure in Gegenwart von Kupfer oder von Kupfersalzen mit wässerigem Ammoniak unter Druck. 195 Th. o-chlorbenzoësaures Kali (oder die äquivalente Menge eines anderen Alkali- oder Erdalkalisalzes der o-Chlor- oder o-Brombenzoësäure) werden mit ungefähr 300 Th. etwa 24proc. wässerigen Ammoniaks unter Zusatz von 0,5 bis 1 Th. Kupferpulver (oder der entsprechenden Menge irgend eines Kupfersalzes) im Druckgefässe 2 Stunden auf etwa 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das unverbrauchte Ammoniak durch anhaltendes Kochen der Lösung ausgetrieben, wobei bereits ein Theil der Diphenylamin-di-o-carbonsäure als freie Säure abgeschieden wird; den Rest fällt man mit verdünnten Mineralsäuren aus. Die rohe Diphenylamin-di-o-carbonsäure wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt und stellt dann ein fast farbloses, krystallinisches Pulver dar, welches bei etwa 300° unter Zersetzung schmilzt und in Wasser sowie in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Charakteristisch ist das Natronsalz der Säure, welches in verdünnter Natronlauge sehr schwer löslich ist. Die Diphenylamin-di-o-carbonsäure soll Verwendung finden zur Darstellung von Farbstoffen.

Zur Darstellung von Dibromamidoanthrachinoncarbonsäure behandeln dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 142 997)

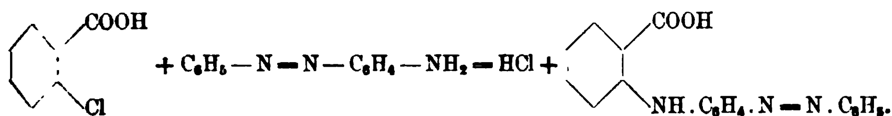
die aus der β-Anthrachinoncarbonsäure des Pat. 80 407 durch Nitriren und Reduciren erhältliche Amidoanthrachinon-β-carbonsäure in Lösung oder Suspension mit Brom oder Brom entwickelnden Substanzen. 1 Th. Amidoanthrachinoncarbonsäure oder die entsprechende Menge ihres Natriumsalzes wird in wässeriger Suspension bez. Lösung bei etwa 50 bis 60° unter Rühren mit etwa $1^1/_2$ Th. Brom allmählich versetzt. Nach Einfliessen des Broms erhitzt man noch einige Zeit auf 80 bis 90°, filtrirt den ausgeschiedenen Bromkörper ab, wäscht und trocknet. Das Brom kann durch Brom entwickelnde Substanzen ersetzt werden. — Oder 1 Th. Amidoanthrachinoncarbonsäure wird mit 2 bis 3 Th. Brom in Eisessig so lange zum Sieden erhitzt, bis das Brom fast völlig verschwunden ist, was etwa 1 bis 2 Stunden erfordert. Das abgeschiedene orangerothe Bromirungsproduct wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. — Das Bromirungsproduct bildet ein orangerothes bis braunrothes Pulver. Durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol erhält man dasselbe rein; es schmilzt bei etwa 340°. Die Carbonsäure erweist sich durch die Analyse als Dibromamidoanthrachinoncarbonsäure. Mit aromatischen Aminen setzt sie sich zu Verbindungen um, die in Form ihrer Sulfosäuren werthvolle blaue Farbstoffe sind. — Die als Zwischenproduct erhältliche Amidoanthrachinoncarbonsäure besteht aus einem Gemisch einer leichter und einer schwerer löslichen Säure. Durch Bromirung dieses Productes entsteht ein Gemisch von Dibromderivaten. Die aus denselben durch Krystallisation abzutrennende hochschmelzende Säure vom Schmelzp. etwa 340° bildet den Hauptbestandtheil des Bromirungsproductes.

Zur Darstellung von o-Methoxyanthrachinonsulfosäuren behandeln die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 145 188) die Nitroanthrachinonsulfosäuren (Ber. deutsch. 15, 1514) mit Aetzalkalien in Gegenwart von wässerigem Methylalkohol. 10 Th. α nitroanthrachinonsulfosaures Natron werden mit 50 Th. 12proc. Natronlauge und 50 Th. Methylalkohol etwa 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Unter schwacher Braunfärbung tritt vollständige Lösung ein und beim Erkalten gesteht diese zu einem Krystallbrei. Das abgeschiedene o-methoxyanthrachinonsulfosaure Natron wird abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet.

Zur Darstellung der am Stickstoff arylirten Anthranilsäuren lassen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 145 189) auf die wässerigen Lösungen der o-chlorbenzoësäuren bez. orthobrombenzoësauren Salze bei höherer Temperatur in Gegenwart von Kupfer oder von Kupfersalzen die beiden Naphtylamine, Anilin oder dessen Homologe einwirken. Zur Darstellung der Phenylanthranilsäure (Diphenylamin-o-carbonsäure) werden 195 Th. o-chlorbenzoësaures Kali bez. die äquivalente Menge eines o-brombenzoësauren Salzes, 100 Th. Anilin, 1 bis 2 Th. Kupferpulver in einem passenden, mit Rückflusskühler versehenen Gefässe mit etwa 1000 Th. Wasser 20 bis 30 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem

Erkalten besteht die Reactionsmasse aus einer klaren, fast farblosen Lösung und einer mit etwas Harz durchsetzten, dunklen Krystallmasse. Die Lösung wird abgezogen; sie enthält keine Phenylanthranilsäure, wohl aber meistens geringe Mengen unveränderte o-Chlorbenzoësäure (o-Brombenzoësäure), welche durch Ansäuern der Lösung abgeschieden werden können. Die dunkle Krystallmasse wird durch successives Anrühren mit Alkohol und Anilin und nachfolgendes Absaugen entfärbt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten. Die so gewonnene Phenylanthranilsäure krystallisirt in schön ausgebildeten Prismen vom bekannten Schmelzp. 183 bis 184°. Sie ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. — Ersetzt man im obigen Beispiele das Anilin durch die äquivalente Menge o-Toluidin oder p-Toluidin, so erhält man die o-Tolylanthranilsäure bez. die p-Tolylanthranilsäure. Beide krystallisiren in silberglänzenden (dem Benzidin ähnlichen) Blättchen. Die o-Tolylanthranilsäure schmilzt bei 188 bis 189°, die p-Tolylanthranilsäure bei 191 bis 192°. — Zur Darstellung der Naphtylanthranilsäuren ersetzt man in obigem Beispiele das Anilin durch die äquivalenten Mengen α-Naphtylamin bez. β-Naphtylamin und verfährt sonst wie dort angegeben. Bei der Darstellung der β-Naphtylanthranilsäure ist es nothwendig, im geschlossenen Gefässe etwas über den Schmelzpunkt des β-Naphtylamins, auf etwa 120 bis 125°, zu erhitzen. — Die beiden Naphtylanthranilsäuren sind unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem, reichlich in siedendem Alkohol. Die α-Naphtylanthranilsäure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 205 bis 206°. Die β-Naphtylanthranilsäure schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 208 bis 209°. — In sämmtlichen obigen Beispielen kann man an Stelle des metallischen Kupfers ein beliebiges Kupfersalz anwenden. Die phenylirten, tolylirten und naphtylirten Anthranilsäuren sol en Verwendung finden zur Darstellung von Farbstoffen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 146 950) haben weitere Untersuchungen ergeben, dass auch das Amidoazobenzol und dessen Homologe in Gegenwart von Kupfer oder von Kupfersalzen auf die o-Halogenbenzoësäuren einwirken; so entsteht z. B. aus Amidoazobenzol und o-Chlorbenzoësäure in glatter Ausbeute die Benzolazodiphenylamin-o-carbonsäure im Sinne der Gleichung:



195 Th. o-chlorbenzoësaures Kali oder die äquivalente Menge eines anderen Salzes der o-Chlor- oder o-Brombenzoësäure, 200 Th. Amidoazobenzol, 400 Th. Wasser und etwa 1 Th. Kupferpulver oder die entsprechende Menge irgend eines Kupfersalzes werden in einem mit Rührwerk versehenen Druckgefässe 5 bis 6 Stunden auf 120° erhitzt. Nach

dem Erkalten besteht das Reactionsproduct aus einer hellgelben, klaren Lösung und einem dunklen, mit feinen Krystallen durchsetzten Harz; die Flüssigkeit wird entfernt, das Harz mit warmer verdünnter Alkalilauge behandelt, worin es sich (bis auf eine geringe Menge unverbrauchten Amidoazobenzols) mit dunkelgelber Farbe auflöst. Aus dieser Lösung wird durch verdünnte Mineralsäuren die entstandene Benzolazodiphenylamin-o-carbonsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol rein erhalten. — Die Benzolazodiphenylamin-o-carbonsäure krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 221 bis 222°; sie ist kaum löslich in heissem Wasser, wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol, leicht löslich mit gelber Farbe in warmen verdünnten Alkalien. — Ersetzt man in obigem Beispiele das Amidoazobenzol durch die äquivalente Menge o-Toluolazo-o-Toluidin, so erhält man die o-Toluolazo-o-Tolylphenylamin-o-carbonsäure, welche aus Benzol in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 217 bis 218° krystallisirt. Mit p-Toluolazo-p-Toluidin erhält man nach demselben Verfahren die p-Toluolazo-p-Tolylphenylamin-o-carbonsäure vom Schmelzp. 226 bis 227°. — Die Benzolazodiphenylamin-o-carbonsäure und deren Homologe sollen Verwendung finden zur Darstellung von Farbstoffen.

Zur Darstellung der Phenylglycin-o-carbonsäure erhitzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 142 506) das moleculare Gemenge der Alkalisalze von o-Chlorbenzoësäure bez. o-Brombenzoësäure und Glykokoll statt in trockener Form, hier in Gegenwart von Alkalicarbonaten in wässeriger Lösung. (Zusatzpat. zu 125 456.) 195 Th. o-chlorbenzoësaures Kalium, 75 Th. Glykokoll, 56 Th. Kaliumhydroxyd (100proc.) und 70 Th. Kaliumcarbonat werden mit 130 Th. Wasser in einem passenden, mit Rückflusskühlung versehenen Gefässe im Oelbade 4 bis 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Eintreten der Reaction macht sich dadurch bemerkbar, dass sich aus der anfangs klaren Lösung Krystalle abscheiden, deren Menge allmählich zunimmt. Nach vollzogener Umsetzung fügt man das gleiche Volumen heissen Wassers hinzu, wodurch die ausgeschiedenen Krystalle in Lösung gehen; die Lösung lässt man nunmehr unter Rühren in überschüssige, verdünnte Mineralsäure einfliessen, wobei sich die Phenylglycin-o-carbonsäure als schweres sandiges Krystallpulver abscheidet. — In obigem Beispiele kann man die Kaliumsalze und das Kaliumhydroxyd durch die äquivalenten Mengen der Natriumverbindungen, die o-Chlorbenzoësäure durch die äquivalente Menge o-Brombenzoësäure ersetzen.

Nach dem ferneren Zusatz (D. P. R. Nr. 142 507) werden moleculare Gemenge von o-Chlorbenzoësäure und Glykokoll, beide in Form ihrer Alkalisalze, mit Alkalicarbonaten in Gegenwart von Kupfer oder von Kupfersalzen in wässeriger Lösung erhitzt. 195 Th. o-chlorbenzoësaures Kali (100proc.), 75 Th. Glykokoll, 56 Th. Kaliumhydroxyd (100proc.), 70 Th. Kaliumcarbonat werden mit etwa 150 Th. Wasser

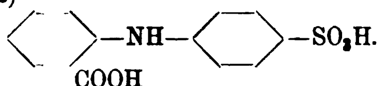
unter Zusatz von etwa 0,2 Th. Kupferpulver im Oelbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs blau, die Färbung geht bald über Grün in Gelb über. Sehr bald nach Beginn des Kochens, das unter lebhaftem Aufschäumen stattfindet, fangen schwere Krystalle an, sich auszuscheiden, deren Menge schnell zunimmt. Die Umsetzung vollzieht sich rasch; zur Vervollständigung derselben wird noch eine Stunde weiter gekocht. Dann wird mit ungefähr derselben Menge heissem Wasser verdünnt, wobei die ausgeschiedenen Krystalle in Lösung gehen, und die Lösung unter Rühren in überschüssige Säure einfiltrirt. Die Phenylglycin-o-carbonsäure scheidet sich als schweres, sandiges Pulver aus. Die Ausbeute ist fast theoretisch. — Statt des oben angewendeten Kupferpulvers kann mit demselben Erfolge ein Cupro- oder Cuprisalz, z. B. Kupferchlorür oder Kupfervitriol verwendet werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 143 902) wird das Glykokoll durch die äquivalente Menge Oxalylglykokoll ersetzt und somit Gemenge von 2 Mol. o-Chlorbenzoësäure und 1 Mol. Oxalylglykokoll, beide in Form ihrer Alkalisalze, in wässeriger Lösung in Gegenwart kohlensaurer Alkalien und bei Anwesenheit von Kupfer oder von Kupfersalzen zum Sieden erhitzt. 195 Th. o-chlorbenzoësaures Kali, 102 Th. Oxalyldiglykokoll, gelöst in der berechneten Menge Kalilauge, 140 Th. Potasche und 0,5 bis 1 Th. Kupferpulver werden in concentrirter wässeriger Lösung 3 bis 4 Stunden unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt, wobei sich Krystalle des neutralen Kalisalzes der Phenylglycincarbonsäure abscheiden. Nach beendeter Umsetzung wird mit heissem Wasser verdünnt, bis alles klar gelöst ist, worauf man unter Rühren in verdünnte Mineralsäure einfliessen lässt; dabei scheidet sich die Phenylglycin-o-carbonsäure ab. — Verwendet man im obigen Ansatze bloss die halbe Menge der dort angegebenen Potasche, so scheidet sich beim Kochen das bekannte, schwerlösliche saure Kaliumsalz der Phenylglycin-o-carbonsäure ab. — An Stelle des metallischen Kupfers kann man auch beliebige Kupfersalze verwenden. — Aus den sauren Filtrationen der Phenylglycin-o-carbonsäure kann die Oxalsäure als Calciumsalz ausgefällt und in bekannter Weise regenerirt werden.

Zur Darstellung von Anthranilsäure und der am Stickstoff monoalkylirten Anthranilsäuren erhitzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 145 604) Salze der o-Chlorbenzoësäure mit wässerigem Ammoniak bez. mit wässerigen Lösungen der Monoalkylamine in Gegenwart von Kupfer oder von Kupfersalzen. 195 Th. o-chlorbenzoësaures Kali, 250 Th. wässerige Monomethylaminlösung von 33 Proc. und etwa 1 Th. Kupferpulver werden in einem geeigneten Druckgefässe 1 bis 2 Stunden auf 125° erhitzt. Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit so viel Salzsäure versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Etwa noch vorhandene geringe Mengen unveränderter o-Chlorbenzoësäure bleiben hierbei

ungelöst und werden abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird durch Natriumacetat die entstandene Monomethylanthranilsäure ausgefällt. Aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, zeigt dieselbe den bekannten Schmelzp. von 179°. Bei sachgemässer Ausführung des Verfahrens ist die Ausbeute nahezu theoretisch. — Ersetzt man in obigem Beispiele das Monomethylamin durch die äquivalente Menge Monoäthylamin, so erhält man in gleicher Weise die Monoäthylanthranilsäure. Dieselbe krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 152 bis 153°. — Bei Anwendung von Ammoniak entsteht neben Anthranilsäure Diphenylamin-di-o-carbonsäure. Dieselbe ist in verdünnten Säuren unlöslich, bleibt daher beim Ansäuern des Reactionsproductes ungelöst zurück und wird abfiltrirt. Aus dem Filtrate fällt dann auf Zusatz von Natriumacetat die Anthranilsäure aus.

Zur Darstellung von Sulfosäuren phenylirter und naphtylirter Anthranilsäuren erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 146102) moleculare Gemenge von Alkalisalzen der o-Chlorbenzoësäure und einer Sulfosäure eines primären Amins der Benzol- oder Naphtalinreihe in wässeriger Lösung bei Anwesenheit von Kupfer oder von Kupfersalzen auf höhere Temperatur. — Zur Darstellung der Phenylanthranil-p-sulfosäure (Diphenylamin-o-carbon-p-sulfosäure)

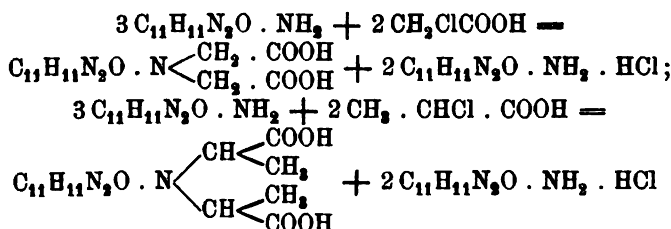


wird ein Gemenge von 179 Th. o-chlorbenzoësaurem Natron und 231 Th. sulfanilsaurem Natron (mit Krystallwasser) oder den äquivalenten Mengen anderer Alkalisalze derselben Säuren, unter Zusatz von etwa 1 Th. Kupferpulver oder der entsprechenden Menge eines Kupfersalzes, in concentrirter wässeriger Lösung im Druckgefäss 6 bis 8 Stunden auf 115 bis 120° erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene, dunkel gefärbte Krystallmasse wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in reinem Zustande erhalten. Das so gewonnene Product ist das saure Natriumsalz der Phenylanthranil-p-sulfosäure. Es ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, reichlich in heissem Wasser; aus dieser Lösung krystallisirt es in farblosen Blättchen, welche beim raschen Erhitzen bei 265° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Verdünnte Mineralsäuren vermögen aus dem sauren Natronsalz die freie Säure nicht abzuscheiden. — Ersetzt man in obigem Beispiele das Alkalisalz der Sulfanilsäure durch die äquivalenten Mengen der Alkalisalze anderer Amidobenzolsulfosäuren oder Amidonaphtalinsulfosäuren, so erhält man nach dem gleichen Verfahren eine Reihe von Sulfosäuren phenylirter und naphtylirter Anthranilsäuren. — Die Sulfosäuren der phenylirten und naphtylirten Anthranilsäuren sollen Verwendung finden zur Darstellung von Farbstoffen.

Zur Darstellung von alkylirten 4-Amino-1-phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolonen erhitzen die Farbwerke vorm.

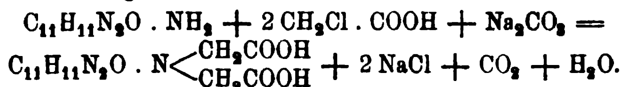
Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 145603) 4-Brom-1-phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon mit secundären Aminen. 1 Th. 4-Brom-1-phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon wird mit 2 Th. wässeriger Dimethylaminlösung (66proc.) 10 bis 12 Stunden in geschlossenem Gefäss auf etwa 150° erhitzt. Dann destillirt man überschüssiges Dimethylamin ab, neutralisirt mit Salzsäure, wobei Congo als Indicator dienen kann, und schüttelt etwa noch vorhandenes Brompyrazolon mit Chloroform oder Benzol aus. Nach Zusatz von Natronlauge kann dann das Dimethylaminopyrazolon mit Aether oder Benzol extrahirt werden. Durch Krystallisation aus Ligroin oder aus Wasser erhält man es in den farblosen Krystallen vom Schmelzp. 108°. — 1 Th. des Brompyrazolons wird mit der doppelten Menge Piperidin etwa 12 Stunden auf 150 bis 170° erhitzt. Die aus einem Krystallmagma bestehende Reactionsmasse wird zur Entfernung von Piperidin mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Der Rückstand besteht aus der neuen Base und unverändertem Brompyrazolon; dies letztere kann man, nach Neutralisation mit Säure, durch Ausschütteln mit Benzol abtrennen und die Piperidylbase sodann durch Natronlauge fällen. Die neue Base ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln, deren Schmelzp. bei 145° liegt. — Oder 2 Th. 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-4-brom-5-pyrazolon und 2 Th. Aethylmethylamin werden mit 1 Th. Alkohol etwa 15 Stunden auf 120 bis 150° erhitzt. Sodann wird Aethylmethylamin nebst Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Salzsäure versetzt. Aus der Lösung kann nach Neutralisation mit Natronlauge unverändertes Brompyrazolon durch Benzol ausgeschüttelt werden, und man gewinnt das 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-4-äthylmethylamino-5-pyrazolon, indem man es durch Natronlauge abscheidet und in Aether aufnimmt. Es krystallisirt aus Wasser in Blättchen, die bei 92° schmelzen; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich, weniger in Wasser und Ligroin. — In gleicher Weise erfolgt die Umsetzung des Brompyrazolons mit anderen secundären Basen; beispielsweise erhält man mit Diäthylamin das schon bekannte 4-Diäthylaminophenyldimethylpyrazolon.

Das Verfahren zur Darstellung von Dimethyl- und Diäthylamidodimethylphenylpyrazolon der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 144393) beruht darauf, dass man durch Einwirkung halogenirter Essigsäure oder Propionsäuren, von welch letzteren des Preises wegen nur die α-Halogensubstitutionsproducte in Betracht kommen, zunächst Diessigsäure- oder Dipropionsäure-Amidodimethylphenylpyrazolon und aus diesen durch Abspaltung der Kohlensäure Dimethyl- und Diäthylamidodimethylphenylpyrazolon darstellt. — Das Diessigsäure- und Dipropionsäureamidodimethylphenylpyrazolon werden erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. Chlor- und Bromessigsäure und -propionsäure auf 3 Mol. Amidodimethylphenylpyrazolon nach den Gleichungen



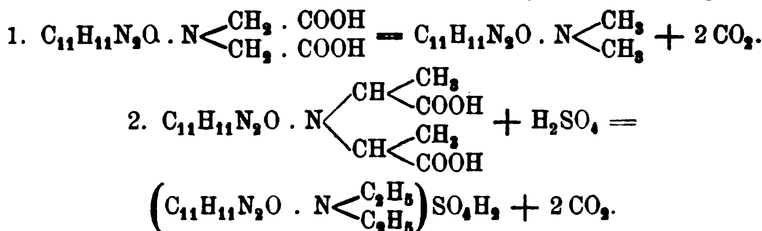
$$3\,C_{11}H_{11}N_2O\,.\,NH_2 + 2\,CH_2ClCOOH =$$
$$C_{11}H_{11}N_2O\,.\,N{<}^{CH_2\,.\,COOH}_{CH_2\,.\,COOH} + 2\,C_{11}H_{11}N_2O\,.\,NH_2\,.\,HCl;$$
$$3\,C_{11}H_{11}N_2O\,.\,NH_2 + 2\,CH_3\,.\,CHCl\,.\,COOH =$$
$$C_{11}H_{11}N_2O\,.\,N{<}^{CH{<}^{COOH}_{CH_3}}_{CH{<}^{CH_3}_{COOH}} + 2\,C_{11}H_{11}N_2O\,.\,NH_2\,.\,HCl$$

oder von 2 Mol. Chlor- oder Bromessigsäure oder Chlor- oder Brompropionsäure auf 1 Mol. Amidodimethylphenylpyrazolon bei Gegenwart eines halogenbindenden Mittels, wie kohlensaures, essigsaures, borsaures u. s. w. Alkali oder Erdalkali. Da durch die secundäre Bildung von Glykolsäure oder Milchsäure aus der Halogenessigsäure oder -propionsäure ein Theil der letzteren der beabsichtigten Reaction entzogen wird, verwendet man besser $2^1/_2$ bis 3 Mol. der Halogensäure, um der Entstehung von secundärem Amin vorzubeugen. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



$$C_{11}H_{11}N_2O\,.\,NH_2 + 2\,CH_2Cl\,.\,COOH + Na_2CO_3 =$$
$$C_{11}H_{11}N_2O\,.\,N{<}^{CH_2COOH}_{CH_2COOH} + 2\,NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Die so erhaltenen Amidodimethylphenylpyrazolonderivate sind ziemlich starke Säuren, sie werden durch Essigsäure nicht, wohl aber durch starke Mineralsäuren in Freiheit gesetzt. Mit einem Ueberschusse der Mineralsäuren bilden sie leicht lösliche Salze, welche sich nicht, wie die Säure, aus ihrer wässerigen Lösung durch Kochsalz aussalzen lassen. Ausgesalzen bilden sie hygroskopische, zähe Massen. Um aus den Säurederivaten das Dimethyl- oder Diäthylamidodimethylphenylpyrazolon darzustellen, erhitzt man erstere über ihren Schmelzpunkt, kocht sie mit einer verdünnten Mineralsäure oder besser noch, man erhitzt sie mit letzterer in einem Autoclaven unter Druck auf 130 bis 140°. Namentlich durch letztere Operation wird innerhalb einiger Stunden eine quantitative Abspaltung der Kohlensäure bewirkt, ohne dass Nebenproducte gebildet werden. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen:



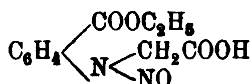
$$1.\ C_{11}H_{11}N_2O\,.\,N{<}^{CH_2\,.\,COOH}_{CH_2\,.\,COOH} = C_{11}H_{11}N_2O\,.\,N{<}^{CH_3}_{CH_3} + 2\,CO_2.$$
$$2.\ C_{11}H_{11}N_2O\,.\,N{<}^{CH{<}^{CH_3}_{COOH}}_{CH{<}^{CH_3}_{COOH}} + H_2SO_4 =$$
$$\left(C_{11}H_{11}N_2O\,.\,N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}\right)SO_4H_2 + 2\,CO_2.$$

Zur Darstellung von Diessigsäure- und **Dipropionsäureamidodimethylphenylpyrazolon** braucht man, wenn man mit halogenbindenden Salzen arbeitet, nicht vom freien Amidodimethylphenylpyrazolon auszugehen, sondern man kann das salzsaure Salz verwenden. In

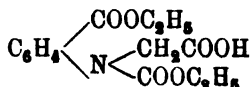
diesem Falle ist es behufs Abspaltung der Kohlensäure auch durchaus nicht nöthig, das Diessigsäure- oder Dipropionsäureamidodimethylphenylpyrazolon vorher zu isoliren, sondern man kann direct das Reactionsproduct sammt den gebildeten Salzen unter Zusatz der nöthigen Säuremenge im Autoclaven erhitzen und erhält sofort Dimethyl- oder Diäthylamidodimethylphenylpyrazolon. Die Abspaltung der Kohlensäure erfolgt sowohl beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder Kochen mit Wasser sowohl der freien Diessig- oder Dipropionsäurederivate des Amidodimethylphenylpyrazolons als auch ihrer Salze. — Es werden z. B. 9,45 k Chloressigsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen passenden Gefäss in 25 *l* Wasser gelöst und allmählich mit 16,8 k Natriumcarbonat versetzt. Wenn die Kohlensäureentwickelung vorüber ist, trägt man 10,15 k Amidodimethylphenylpyrazolon ein und erhitzt etwa 2 Stunden rückfliessend zum Sieden. Dann kühlt man auf 20 bis 30° ab, setzt noch 2,37 k Chloressigsäure und 4,3 k Natriumcarbonat und 2,1 k Natriumbicarbonat hinzu und erhitzt wiederum 2 Stunden rückfliessend. Dann wird noch so viel Wasser zugegeben, als nöthig ist, das ausgeschiedene Kochsalz zu lösen. Um nun direct Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon zu erhalten, giesst man den gesammten Gefässinhalt in einen Autoclaven und gibt 2,85 k = $3^3/_4$ Mol. 24proc. Salzsäure hinzu, 2 Mol. Salzsäure für die Infreiheitsetzung der Amidodimethylphenylpyrazolondiessigsäure aus dem gebildeten Natriumsalz, 1 Mol. zur Bildung von salzsaurem Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon und $^3/_4$ Mol. Salzsäure zur Zersetzung von glykolsaurem Natrium. Jetzt erhitzt man 10 bis 12 Stunden auf 120 bis 140°. Nach dem Erkalten des Autoclaven ist darin noch ein beträchtlicher Druck, bewirkt durch die abgespaltene Kohlensäure. Die Flüssigkeit ist ganz schwach gelblich gefärbt. Nachdem zu der Flüssigkeit 25 k Aetznatron gegeben sind, erstarrt sie nach einiger Zeit zu einem Brei weisser Krystalle. Man nimmt die Krystalle in Benzol auf, mit welchem man die Flüssigkeit dreimal ausschüttelt. Die Benzollösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann das Benzol abdestillirt. Es hinterbleibt das Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man es sofort chemisch rein, frei von allen Beimengungen und vom Schmelzp. 108°. — Oder 1 Mol. Amidodimethylphenylpyrazolon, $2^1/_2$ Mol. Chlor- oder Bromessigsäure oder -propionsäure und $2^1/_2$ Mol. krystallisirtes, essigsaures Natrium werden zunächst 2 Stunden auf dem Wasserbade und dann noch 1 Stunde im 120 bis 130° heissen Oelbade erhitzt. Dann verdünnt man mit 2 bis 3 Vol. Wasser, gibt $3^1/_2$ Mol. Schwefelsäure hinzu und fällt mit Kochsalz. Man erhält das Diessigsäure- oder Dipropionsäureamidodimethylphenylpyrazolon in der schon beschriebenen Form eines dicken, zähen Sirups. Man erhitzt diesen mit 1 Mol. Schwefelsäure und 6 Vol. Wasser bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung und übersättigt mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Natronlauge, worin das dialkylirte Amidodimethylphenylpyrazolon unlöslich ist. Das ausgeschiedene Product wird durch Umkrystallisiren gereinigt. — 3 Mol.

Amidodimethylphenylpyrazolon und 2 Mol. Chlor- oder Bromessigsäure oder -propionsäure werden ganz allmählich auf 100° erhitzt und auf dieser Temperatur einige Zeit gehalten. Man erhält eine in der Wärme von einer flüssigen Masse durchtränkte, in der Kälte vollständig erstarrende Masse. Diese wird mit concentrirter Kochsalzlösung behandelt, wodurch das salzsaure bez. bromwasserstoffsaure Amidodimethylphenylpyrazolon gelöst werden, während Diessigsäure- und Dipropionsäureamidodimethylphenylpyrazolon als Sirup zurückbleiben. Diese werden bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung auf 160 bis 180° erhitzt. Das zurückbleibende Dimethyl- bez. Diäthylamidodimethylphenylpyrazolon reinigt man durch Umkrystallisiren.

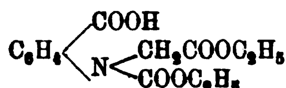
Zur Darstellung der Urethane, Benzoyl- und Nitrosoderivate der Phenylglycin-o-carbonestersäuren werden durch die Chemische Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 138207) die Phenylglycin-o-carbonestersäuren mit Chlorameisensäureester oder Benzoylchlorid oder salpetriger Säure behandelt. — Zur Herstellung von Nitrosophenylglycin-o-carbonäthylestersäure von der Formel



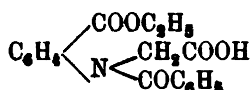
werden 245 Th. des Natriumsalzes von $(COOC_2H_5)C_6H_4NHCH_2COOH$ zusammen mit 70 bis 72 Th. Natriumnitrit in 3000 Th. kaltem Wasser gelöst und unter lebhaftem Rühren in einen Ueberschuss von durch Eis gekühlter verdünnter Salzsäure einlaufen gelassen. Am Ende der Operation hat sich die Nitrosoestersäure als dickflüssiges, schweres, rothes Oel abgeschieden; dasselbe wird der Reactionsmasse mit Aether entzogen und zeigt nach dem Abdestilliren des Aethers Neigung zum Festwerden. — Zur Herstellung des Urethans der Phenylglycin-o-carbonäthylestersäure von der Formel



werden 245 Th. des Natronsalzes von $(C_2H_5OCO)C_6H_4NHCH_2COOH$ mit einem Ueberschuss von Soda (etwa 75 Th.) in 3000 Th. Wasser gelöst. Unter guter Kühlung und lebhaftem Rühren lässt man 120 Th. (etwas mehr als 1 Mol.) Chlorameisensäureester einfliessen. Nach Beendigung der Reaction wird eine geringe Menge von gebildetem Diesterurethan (der Chlorameisenester wirkt gleichzeitig etwas esterificirend) durch Filtriren oder Extrahiren entfernt; die Lösung wird dann unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, das Monoesterurethan fällt alsbald erstarrendes Oel aus. Nach mehrfachem Lösen in Soda und Ausfällen mit Säure zeigt das Urethan den Schmelzp. 106 bis 108°. — Zur Herstellung des Urethans der Phenylglycin-o-carbonäthylestersäure von der Formel



werden 223 Th. $(C_2H_5OCO)CH_2NHC_6H_4COOH$ mit 120 Th. (etwas mehr als 1 Mol.) Chlorameisensäureester unter Rühren im Oelbad auf 120° erwärmt, bis die bald eintretende Salzsäureentwickelung zu Ende ist. Die Reactionsmasse wird alsdann mit Sodalösung verrührt und eine geringe Menge ungelöst bleibendes Diesterurethan durch Filtriren oder Extrahiren entfernt. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt das Urethan der Estersäure aus. Nach mehrfachem Umlösen mit Soda und Ausfällen mit Säure zeigt es den Schmelzp. 114 bis 116°. — Zur Herstellung der Benzoylphenylglycin-o-carbonäthylestersäure



werden 245 Th. des Natriumsalzes von $(C_2H_5OCO)C_6H_4NHCH_2COOH$ mit einem geringen Ueberschuss von Soda (etwa 80 Th.) in 3000 Th. Wasser gelöst und unter guter Kühlung und lebhaftem Rühren 145 Th. Benzoylchlorid zufliessen gelassen. Sobald dasselbe verbraucht ist, wird filtrirt und durch Ansäuern der Benzoylmonoester als dickes, erstarrendes Oel ausgefällt. Er zeigt nach mehrfachem Umlösen mit Soda und Ausfällen durch Säure den Schmelzp. 141 bis 143°.

Die Darstellung von Sulfaminsäuren (bez. deren Salzen) aromatischer Carbonsäureester geschieht nach H. Weil (D. R. P. Nr. 147 552) durch Reduction aromatischer Nitrocarbonsäureester mit sauren Sulfiten, mit oder ohne Zusatz neutraler Sulfite. 10 Th. p-Nitrobenzoësäureäthylester werden mit 65 Th. 40proc. Natriumbisulfit, oder einer entsprechenden Menge Ammoniumbisulfit, oder 50 Th. Natriumbisulfit, die vorher etwa zu $^1/_3$ bis $^1/_2$ neutralisirt worden sind und etwa 200 Th. Wasser bis zur Lösung am Rückflusskühler gekocht, was etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde in Anspruch nimmt. Man dampft dann ein, bis eine Probe beim Abkühlen krystallisirt, oder salzt das Natronsalz der Benzoësäureäthylester-p-sulfaminsäure mit Kochsalz aus, filtrirt u. s. w. und trocknet bei Zimmertemperatur. In ähnlicher Weise erfolgt die Darstellung der analogen Verbindungen. — 10 Th. eines Nitrobenzoësäureesters werden mit 40 Th. krystallisirtem neutralen Sulfit unter Zusatz von 25 Th. 40proc. Essigsäure und 200 Th. Wasser bis zur Lösung gekocht und im Uebrigen wie oben verfahren. — 10 Th. eines Nitrobenzoësäureesters werden in etwa 150 Th. Wasser suspendirt und 25 Th. Calciumsulfit zugegeben. Man leitet nun unter Kochen schweflige Säure ein, bis der Nitrokörper verschwunden ist, was bei Anwendung von feinpulverigem Calciumsulfit nicht länger dauert als mit Alkalisulfiten. Man saugt dann von Gips ab und verfährt wie oben. — Statt des fertigen Calciumsulfites kann man auch die entsprechende Menge Kalkmilch anwenden; man wartet dann mit dem Aufkochen, bis die Flüssigkeit nach

Schwefeldioxyd riecht. — 10 Th. eines Nitrobenzoësäureesters werden mit 25 Th. Anilin und 200 Th. Wasser unter Durchleiten von Schwefeldioxyd etwa 1 Stunde gekocht. Man macht mit Soda alkalisch, treibt das Anilin ab und salzt die hinterbleibende Flüssigkeit mit Kochsalz aus.

Verfahren zur Darstellung von o-Nitrophenylmilchsäureketon aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton der Société chimiques des usines du Rhône (D. R. P. Nr. 146 294) ist dadurch gekennzeichnet, dass o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton in Gegenwart alkalisch reagirender Salze behandelt wird. Man löst 25 g Nitrobenzaldehyd in 125 g Aceton und fügt 40 bis 60 cc Wasser und eine Lösung von 3 bis 5 g krystallisirtes Natriumsulfit in 15 cc Wasser zu, alles bei gewöhnlicher Temperatur. Es soll hierbei weder Nitrobenzaldehyd noch Sulfit ausfallen. Die Reaction ist sehr rasch beendigt, sie verläuft um so langsamer, je weniger Sulfit vorhanden ist. Man erkennt das Ende der Reaction an der hellgrünen Färbung der Lösung, man fügt dann etwas Salzsäure zu, um die Einwirkung des Sulfits aufzuheben, und dampft das überschüssige Aceton ab. Das verbleibende Oel besteht aus Nitrophenylmilchsäureketon in grosser Reinheit, es wird bald krystallinisch und kann mit Leichtigkeit aus Benzol umkrystallisirt werden. — Zu einer Lösung von 20 g o-Nitrobenzaldehyd in 300 g Aceton fügt man 100 g Wasser und 150 g Eis und darauf 10 g gesättigtes bez. tertiäres Natriumphosphat, in 50 g lauem Wasser gelöst, hinzu. Die Ketonbildung erfolgt sodann, indem die Farbe in Grün umschlägt; die Aufarbeitung kann gemäss dem ersten Beispiel erfolgen. — Auch wenn das Keton unmittelbar zur Herstellung von Indigo verwendet werden soll, kann vorliegendes Verfahren vortheilhaft Verwendung finden. Es wird in diesem Falle von Anfang an gekühlt und nach erfolgter Ketonbildung Alkali zugesetzt.

Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten solcher aromatischen Amidoverbindungen, welche mit Phtalsäureanhydrid ein Condensationsproduct bilden, von R. Lesser (D. R. P. Nr. 141 893) ist dadurch gekennzeichnet, dass man in die betreffenden Phtalimide Nitrogruppen in bekannter Weise einführt und die erhaltenen Verbindungen entweder mit der ursprünglichen oder einer anderen Base spaltet. 2,23 k Phtalanil werden fein gepulvert, unter Rühren in 14 k Schwefelsäure von 66° Bé. unter gelindem Erwärmen gelöst und die Flüssigkeit dann durch eine Kältemischung auf 0° abkühlt, wobei das gelöste Phtalanil sich theilweise wieder abscheidet. Hierauf lässt man langsam 2,55 k einer Mischung von Schwefelsäuremonohydrat und Salpetersäure von 25 Proc. HNO_3-Gehalt einlaufen, so dass die Temperatur nicht über + 3° steigt. Nach beendeter Nitrirung rührt man noch kurze Zeit bei 0° und giesst dann auf Eis, saugt das gebildete Nitrophtalanil scharf ab und wäscht mit so viel Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Das Nitrophtalanil wird dann getrocknet und mit 1,1 k Anilin in einem

Druckgefäss $^1/_2$ bis 1 Stunde auf 170 bis 180° erhitzt, wobei der Inhalt flüssig wird. Nach dem Erkalten behandelt man den Bombeninhalt mit Wasserdampf, um etwas überschüssiges Anilin und etwas o-Nitranilin überzutreiben. Aus dem Rückstand gewinnt man das p-Nitranilin durch Auskochen mit Wasser, während Phtalanil zurückbleibt, das durch kurzes Erhitzen auf etwa 150° vom Wasser befreit und nach dem Pulverisiren sofort wieder zur Nitrirung verwendet wird. Die Temperatur beim Erhitzen mit Anilin ist je nach der anhaftenden Wassermenge sehr verschieden und variirt innerhalb der Grenzen von 100 bis 180°. — Zur Darstellung von Dinitranilin (2 : 4) werden 2,23 k Phtalanil unter mässiger Erwärmung und Rühren in 14 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst. Nachdem die Flüssigkeit dann mit Eis auf 0° abgekühlt ist, wobei sich ein Theil des gelösten Phtalanils wieder abscheidet, lässt man langsam unter gutem Rühren und Eiskühlung 5,2 k einer Nitrirsäure von 25 Proc. HNO_3 dazu fliessen. Nach beendeter Nitrirung wird noch eine Stunde bei 0° gerührt und die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich das Dinitrophtalanil als feste gelbe Masse abscheidet. Dasselbe wird abgepresst, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wird es mit 1 k Anilin im offenen Kessel $^1/_2$ Stunde auf 180° erhitzt. Die Schmelze wird mit kaltem Aceton behandelt, welches das gebildete Dinitranilin leicht löst, während der grösste Theil des Phtalanils zurückbleibt. Das in Lösung gegangene Phtalanil scheidet sich ab, nachdem der grössere Theil des Acetons abdestillirt ist. Das Dinitranilin wird aus den Mutterlaugen durch Fällen mit Wasser abgeschieden und behufs weiterer Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Das zurückgewonnene Phtalanil kann nach dem Trocknen wieder zu einer neuen Operation verwendet werden. — Falls bei der Darstellung eines der hierher gehörigen Producte aus technischen Gründen eine Spaltung mittels der ursprünglich verwendeten Base nicht vortheilhaft erscheint, können auch andere Basen, wie Toluidin, Xylidin, Amidobenzoësäure, Naphtylamine u. s. w., verwendet werden, je nachdem dies im einzelnen Falle technisch vortheilhaft ist. Es wird natürlich im letzteren Falle neben der gewünschten Verbindung nicht das ursprüngliche, sondern das Condensationsproduct von Phtalsäureanhydrid mit der zur Spaltung verwendeten Base gewonnen.

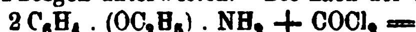
Die Darstellung von Isocyansäureestern der Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Cp. (D. R. P. Nr. 133 760) besteht darin, dass man die Salze primärer aromatischer Amine mit Phosgen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels unter Druck erhitzt. 13 k trockenes salzsaures Anilin und 11 k Phosgen, welche in 40 k Benzol gelöst sind, werden im Autoclav 3 Stunden auf 120° erhitzt:



$$C_6H_5NH_2 . HCl + COCl_2 = C_6H_5 . NCO + 3 HCl.$$

Nun bläst man die entstandene Salzsäure ab und destillirt dann. Zunächst geht das Benzol mit noch viel Salzsäure und überschüssigem Phosgen über, dann steigt das Thermometer rasch, und bei 166° destillirt das Phenylisocyanat über, welches durch nochmalige Destillation voll-

kommen rein und mit seinen bekannten Eigenschaften gewonnen wird. — 17 k salzsaures p-Phenetidin und 11 k in 40 k Toluol gelöstes Phosgen werden 3 Stunden im Autoclav auf 120° erhitzt. Sodann lässt man die Salzsäure entweichen und destillirt. Es geht zunächst Toluol mit Salzsäuredämpfen und noch vorhandenem Phosgen über, dann steigt das Thermometer rasch, und bei 230 bis 235° destillirt das p-Aethoxycarbanil $C_2H_5O . C_6H_4 . NCO$ über, welche durch nochmalige Destillation vollkommen rein erhalten wird. — Falls die freien Basen leichter zugänglich sind als die salzsauren Salze, kann man auch die ersteren der Einwirkung von Phosgen unterwerfen. Die nach der Gleichung



$$2\,C_6H_4 . (OC_2H_5) . NH_2 + COCl_2 =$$

$$C_6H_4 . (OC_2H_5) . NH . COCl + C_6H_4 . (OC_2H_5) . NH_2 . HCl$$

zunächst sich bildenden Chlorcarbonylamine geben bekanntlich beim Erhitzen unter Salzsäureabspaltung in die entsprechenden Isocyanate über.

Backverfahren zur Darstellung von Sulfonsäuren aromatischer Basen. Nach A. Junghahn (Chem. Ind. 1903, 57) werden in einem Rundkolben mit weitem Halse oder einem Färbebecher aus Porzellan 50 g saures a-m-Xylidinsulfat im Oelbade bis auf 160° erhitzt, wobei das Sulfat zu einer gelben Flüssigkeit zusammenschmilzt. Unter Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes wird nun die Temperatur auf 220° gesteigert. Nach etwa 30 Minuten beginnt die Flüssigkeit zu erstarren und enthält bereits erhebliche Mengen der 5-Sulfonsäure. Um die Reaction jedoch zu Ende zu führen, muss unter stetem Umrühren noch etwa 1 Stunde lang auf 220° erhitzt werden, bis schliesslich ein staubtrockenes Pulver entsteht. Dasselbe ist nur wenig verfärbt und besteht aus fast reiner 5-Sulfonsäure; Versuche zeigten, dass ein Luftstrom dieselben Dienste wie die Kohlensäure leistet, und eine ebenso reine Sulfonsäure liefert. Man musste befürchten, dass bei der hohen Temperatur der Sauerstoff der Luft eine oxydirende Wirkung äussern würde und eine Verschmierung der entstehenden Sulfonsäure herbeiführen müsste; dies geschah aber nicht. Es ist hierdurch erwiesen, dass bei dem Backprocesse nicht der Luftsauerstoff, sondern ausschliesslich die Schwefelsäure die verunreinigenden Oxydationsproducte erzeugt.

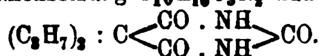
Neue Arzneimittel.

Die Darstellung der Brommethylate und Bromäthylate von Alkaloïden der Tropeïn- und Scopoleïngruppe geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 145 996) durch Einwirkung von Methyl- oder Aethylbromid bei gewöhnlicher Temperatur auf die freien Alkaloïde bez. deren Lösungen in Alkohol, Aceton, Chloroform oder ähnlichen Lösungsmitteln. Es werden z. B. 100 g Hyoscyamin in 500 g Alkohol oder Chloroform gelöst und 50 g Brommethyl hinzugegeben. Nach 20stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefässe ist die alkalische Reaction verschwunden.

Man versetzt mit 2 *l* Aether, wodurch das Bromsalz abgeschieden wird, saugt ab und wäscht mit Aether nach. Die Ausbeute ist theoretisch. Das Hyoscyaminbrommethylat bildet farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzpunkt 210 bis 212°. — Für Atropinbrommethylat werden 120 g Atropin in 500 g absoluten Alkohols gelöst und 75 g Brommethyl zugegeben. Nach 16stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur im gut verschlossenen Gefäss ist die Reaction der Mischung neutral geworden. Man versetzt nun mit viel Aether und saugt den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Die Ausbeute ist theoretisch (159 g). Man krystallisirt schliesslich aus heissem Alkohol um und erhält die Verbindung so in weissen, glänzenden Schüppchen, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzpunkt 222 bis 223°. — Für Atropinbromäthylat werden 50 g Atropin in 300 g Aceton gelöst und 40 g Aethylbromid hinzugefügt. Es scheidet sich nach einigem Stehen das Bromäthylat krystallinisch aus. Seine Aufarbeitung geschieht wie bei der Methylverbindung. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 173 bis 174°. — Für Homatropinbrommethylat werden 50 g Homatropin in 500 cc absoluten Alkohols gelöst und 30 g Methylbromid zugegeben. Man lässt verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach 3 Stunden ist die alkalische Reaction verschwunden. Man dampft bei mässiger Wärme ein und krystallisirt die ausgeschiedene Masse aus Alkohol-Aether oder Aceton-Aether um. Man erhält so farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzpunkt 180 bis 181°. Nimmt man statt absoluten Alkohol, Aceton als Lösungsmittel für das Homatropin, so krystallisirt das Homatropinbrommethylat sehr rasch zum grössten Theile aus. — Für Scopolaminbrommethylat werden 100 g Scopolamin (Hyoscin) ohne Zusatz eines Lösungsmittels mit überschüssigem Methylbromid versetzt. Die Masse erstarrt sehr bald zu einem festen Krystallkuchen. Nach 2tägigem Stehen ist die Reaction neutral geworden. Nun werden wieder 2 *l* Aether zugesetzt, dann abgesaugt und ausgewaschen. Auch hier ist die Ausbeute quantitativ.

Zur Darstellung der CC-Dialkylbarbitursäuren lässt man nach E. Merck (D. R. P. Nr. 146 496) Dialkylmalonsäureester auf Harnstoff oder Alkylharnstoffe bei Gegenwart von Metallalkoholaten einwirken. Zur Bereitung der Diäthylbarbitursäure werden 32 Th. Natrium (3 Atome) in 600 Th. absolutem Alkohol gelöst, nach dem Abkühlen 100 Th. Diäthylmalonsäureäthylester (1 Mol.) zugefügt und in dieser Mischung 40 Th. fein gepulverter Harnstoff unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des diäthylbarbitursauren Natriums. Es ist aber vortheilhafter, die Mischung im Autoclaven 4 bis 5 Stunden auf 100 bis 110° zu erhitzen. Dabei fällt das Natriumsalz der Diäthylbarbitursäure gemischt mit etwas

Natriumcarbonat als farblose, zum Theil krystallinische Masse aus. Sie wird nach völligem Erkalten filtrirt. Die alkoholische Mutterlauge gibt beim nochmaligen Erwärmen auf die gleiche Temperatur eine Menge desselben Productes. Die vereinigten Natriumsalze werden in Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt. Umlösen der sofort ausfallenden Diäthylbarbitursäure aus heissem Wasser genügt, um ein reines Präparat in guter Ausbeute zu gewinnen. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_3N_2$. Sie krystallisirt aus warmem Wasser in grossen, farblosen, spiessartigen Formen. Sie löst sich in 145 Th. Wasser von 20° und schmilzt bei 191° (corr.) In Natronlauge ist sie leicht löslich, und beim Verdunsten oder beim Versetzen der Lösung mit Alkohol scheidet sich das Salz $C_8H_{11}O_3N_2Na$ in glänzenden, farblosen Krystallen ab. Die oben angeführte, auf 3 Atome berechnete Menge Natrium ist nicht unbedingt erforderlich, denn die Operation verläuft bei Anwendung von $1^1/_2$ bis 2 Atomen Natrium in ähnlicher Weise, nur ist die Ausbeute geringer. Dasselbe gilt für den Harnstoff, von dem man zweckmässig etwas mehr als die moleculare Menge anwendet. Ferner kann man das Natriumäthylat durch Natriummethylat ersetzen und in methylalkoholischer Lösung arbeiten. Für Dipropylbarbitursäure werden 20 Th. Dipropylmalonester in die kalte Lösung von 5,7 Th. Natrium in 110 Th. absolutem Alkohol eingetragen, dann 7,5 Th. Harnstoff zugegeben und 4 Stunden im geschlossenen Gefäss auf ungefähr 100° erhitzt. Das hierbei entstehende Natriumsalz der Dipropylbarbitursäure ist in Alkohol löslich, und die geringe, während der Operation eintretende Fällung besteht fast nur aus kohlensaurem Natrium. Zur Isolirung der Dipropylbarbitursäure wird deshalb die alkalisch-alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure übersättigt und der Alkohol durch Verdampfen entfernt. Dabei scheidet sich die in Wasser schwer lösliche Dipropylbarbitursäure zuerst als zähes Oel ab, welches aber beim Erkalten bald erstarrt. Sie wird filtrirt und durch Umlösen aus heissem Wasser gereinigt. Die Ausbeute ist auch hier recht gut. Die bisher unbekannte Säure hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3N_2$ und die Structur



$$(C_3H_7)_2 : C{<}^{CO\,.\,NH}_{CO\,.\,NH}{>}CO.$$

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 147 278) wird der Harnstoff durch aliphatische Acetylharnstoffe ersetzt. Werden z. B. 5 Th. Diäthylmalonester mit 0,8 Th. Natrium, welches in möglichst wenig Alkohol gelöst ist, und 3,55 Th. Acetylharnstoff 4 Stunden auf 100 bis 105° erhitzt, so scheidet sich das Natriumsalz der Diäthylbarbitursäure neben etwas Natriumcarbonat aus, und durch Zersetzung des Salzes mit Mineralsäuren erhält man leicht die Diäthylbarbitursäure in reinem Zustande.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 147 279) werden die Metallalkoholate durch die Alkalimetalle oder deren Amide ersetzt. 10 Th. Diäthylmalonester und 4,2 Th. fein gepulverter Harnstoff werden mit 3,2 Th. zerkleinertem Natrium vermischt, wobei eine schwache Er-

wärmung eintritt. Erhitzt man dann gelinde auf dem Wasserbade, so beginnt eine ziemlich lebhafte Reaction, die sich durch Gasentwickelung und Färbung der Masse kund gibt. Wenn die erste Einwirkung vorüber ist, wird das Gemisch unter öfterem Umrühren 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der grössere Theil des Natriums und des Diäthylmalonesters verschwindet. Die hierbei entstehende bräunliche Masse wird schliesslich vorsichtig wegen noch anhaftenden Natriums in Wasser gelöst und nach dem Filtriren oder Ausäthern angesäuert. Dabei scheidet sich die Diäthylbarbitursäure krystallinisch ab. Durch Umlösen aus heissem Wasser erhält man leicht ein reines Präparat. An Stelle des Natriums lässt sich bei diesem Versuch die äquivalente Menge Kalium anwenden.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 147 280) kommen die als Condensationsmittel dienenden Metallalkoholate nicht in alkoholischer Lösung, sondern in festem Zustande zur Verwendung. 3 Th. Diäthylmalonester wurden mit 1,3 Th. gepulvertem Harnstoff und 2,8 Th. trockenem Natriumäthylat sorgfältig vermischt und 3 Stunden unter öfterem Umrühren auf 100° erwärmt. Es genügt jetzt, die Masse in Wasser zu lösen und anzusäuern, um eine reichliche Menge von Diäthylbarbitursäure zu erhalten. An Stelle des Natriumäthylats lässt sich mit demselben Erfolg festes Natriummethylat oder auch festes Kaliumäthylat verwenden.

Zur Darstellung der Monoalkylbarbitursäuren werden nach E. Merck (D. R. P. Nr. 146 048) Monoalkylmalonester und Harnstoff mit Metallalkoholaten condensirt. Für Monoäthylbarbitursäure werden 14,7 Th. Natrium in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen 40 Th. Aethylmalonsäurediäthylester und 17.5 Th. gepulverter Harnstoff zugefügt. Nachdem der letztere durch Erwärmen gelöst ist, wird im verschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 80 bis 90° erhitzt. Das abgeschiedene Natriumsalz wird abfiltrirt, in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die ausfallende Aethylbarbitursäure aus Wasser umkrystallisirt. An Stelle des Natriumäthylats kann auch Natriummethylat angewendet werden. Ausserdem lässt sich das Natriumäthylat durch die äquivalente Menge Kaliumäthylat ersetzen. Während des Erhitzens fällt das Kaliumsalz der Aethylbarbitursäure aus. — Der als Lösungsmittel dienende Alkohol ist für den Process nicht von wesentlicher Bedeutung, denn die Reaction lässt sich auch bei Ausschluss desselben mit trockenem Metallalkoholat ausführen, wie folgender Versuch zeigt: 3 Th. Monoäthylmalonester werden mit 1,3 Th. fein gepulvertem, trockenem Harnstoff gemischt und nach Zusatz von 3,2 Th. gepulvertem, trockenem Natriumäthylat unter Umrühren im Wasserbade $^1/_2$ Stunde erhitzt. Die Wechselwirkung erfolgt sehr rasch und es entsteht auch hier das Natriumsalz der Monoäthylbarbitursäure. Zur Gewinnung der freien Säure wird die ganze Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt und die bald ausfallende Aethylbarbitursäure in bekannter Weise gereinigt. — Für Mono-

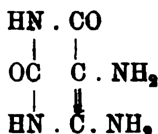
methylbarbitursäure werden 30 Th. Monomethylmalonsäurediäthylester mit einer möglichst concentrirten Lösung von 10 Th. Natrium in absolutem Alkohol und 15 Th. Harnstoff 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das abgeschiedene Natriumsalz nach dem Filtriren und Abpressen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedene Methylbarbitursäure hat nach einmaligem Umlösen aus heissem Wasser die der Formel $C_5H_6O_3N_2$ entsprechende Zusammensetzung. Die Verbindung schmilzt bei 202 bis 203° (corr.). Sie krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, beim Abkühlen in mikroskopisch kleinen, kurzen Prismen oder Platten, die meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Charakteristisch für sie ist ein anormal zusammengesetztes Natriumsalz, welches für 2 Mol. der Säure nur 1 At. Natrium enthält. Man gewinnt es durch Auflösen der Säure in der diesem Verhältniss entsprechenden Menge warmer Natronlauge. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in kleinen Nadeln aus, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Das Salz enthält Krystallwasser und hat nach dem Trocknen bei 110° die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_6N_4Na$. — An Stelle des Monomethylmalonsäurediäthylesters lässt sich mit dem gleichen Erfolge der Monomethylmalonsäuredimethylester verwenden. — Die so erhaltenen Monoalkylbarbitursäuren sollen zur Bereitung der hypnotisch wirkenden Dialkylbarbitursäuren benutzt werden.

Zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren erhitzt man nach E. Merck (D.R.P.Nr. 146 949) die fertig vorgebildeten Dialkylmalonylchloride mit Harnstoff. Für Diäthylbarbitursäure werden 3 Th. Diäthylmalonylchlorid (Ber. deutsch. 35, 854) mit 1,9 Th. fein gepulvertem und getrocknetem Harnstoff 20 Stunden im Wasserbade erhitzt. Während der letzten Stunden entweicht viel Salzsäure und schliesslich bleibt eine feste Masse zurück, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser reine Diäthylbarbitursäure gibt. Einfacher ist es, im Oelbade auf etwa 120° zu erwärmen, da die Reaction dann kürzere Zeit in Anspruch nimmt. — Um Dipropylbarbitursäure aus dem Dipropylmalonylchlorid (Ber. deutsch. 35, 855) zu bereiten, werden 2 Th. des Chlorids mit 1 Th. gepulvertem, trockenem Harnstoff erst 18 Stunden auf dem Wasserbade und dann noch 5 Stunden im Oelbade auf 135° erhitzt. Auch hier entweicht Salzsäure. Den schwach gefärbten Rückstand löst man in siedendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Dipropylbarbitursäure in farblosen Krystallen, vom Schmelzp. 146° (corr.) aus. — Für Dimethylbarbitursäure werden 5 Th. Dimethylmalonylchlorid mit 2,66 Th. gepulvertem, trockenem Harnstoff 10 Stunden auf dem Wasserbade und dann noch 2 Stunden im Oelbade auf 130° erhitzt. Die Salzsäureentwickelung hat dann völlig aufgehört und der feste Rückstand gibt beim Umlösen aus heissem Wasser reine Dimethylbarbitursäure vom Schmelzp. 278° (corr.). Das Verfahren hat vor der älteren Methode zur Darstellung der Dimethylbarbitursäure aus Dimethylmalonsäure und Harnstoff mit Phosphoroxychlorid den Vorzug der grösseren Ausbeute.

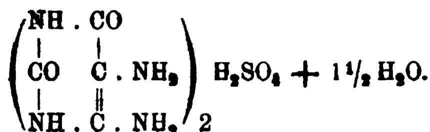
Zur Darstellung der CC-Dialkylbarbitursäuren behandeln Gebr. Niessen (D. R. P. Nr. 144432) C-Monoalkylbarbitursäuren mit Alkylirungsmitteln. Monoäthylbarbitursäure, welche aus Monoäthylmalonester und Harnstoff mit Natriumäthylat hergestellt ist, wird in der für 1 Mol. berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst und mit der für 1 Mol. berechneten Menge Jodäthyl in verschlossenen Gefässen mehrere Stunden auf 100° erhitzt, bis das Jodäthyl verschwunden ist. Nach dem Erkalten scheidet sich die Diäthylbarbitursäure krystallinisch aus. Nach dem Umlösen aus heissem Wasser hat das Präparat den Schmelzp. 191° (corr.) und die der Formel $C_8H_{12}O_3N_2$ entsprechende Zusammensetzung. Mit Bromäthyl vollzieht sich die Reaction im gleichen Sinne.

Verfahren zur Darstellung von Ureïden der Dialkylessigsäuren der Gebr. Niessen (D. R. P. Nr. 144431) besteht darin, dass man entweder ein Gemenge von Dialkylmalonsäure (mit Ausnahme der Dimethylmalonsäure) und Harnstoff mit Phosphoroxychlorid oder ähnlich wirkenden Säurechloriden behandelt oder ein Gemisch von Dialkymalonsäure (mit Ausnahme der Dimethylmalonsäure) und Harnstoff durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure zu Ureïdodialkylmalonsäure condensirt und diese dann durch Erhitzen in Kohlensäure und Dialkylacetylharnstoffe spaltet.

Verfahren zur Darstellung von 4, 5-Diamido-2, 6-dioxypyrimidin der Formel:



der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 144761) besteht darin, dass man die Acetylderivate dieses Diamidodioxypyrimidins so lange der Einwirkung von Alkalien unterwirft, bis vollständige Verseifung eingetreten ist. — 15 g Diacetyldiamidouracil werden mit 100 cc 50proc. Kali- oder Natronlauge 10 bis 15 Minuten in schwachem Sieden erhalten. Die erkaltete klare Lösung versetzt man darauf mit etwa 300 cc Wasser und fällt die Diamidoverbindung mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure als in kaltem Wasser schwer lösliches Sulfat aus. Die so erhaltene Verbindung besitzt folgende Zusammensetzung:



Die freie Base kann aus dem Sulfat durch die berechnete Menge Alkali als leicht zersetzliche, ammoniakalische Silberlösung stark redu-

cirende Verbindung abgeschieden werden. — Selbstverständlich kann man an Stelle des Diacetylproducts auch die oben erwähnte Monoacetylverbindung in der oben dargelegten Weise der Einwirkung von Alkalien unterwerfen und gelangt so gleichfalls zu der mehrerwähnten Diamidoverbindung. — Oder 10 g Monoacetyldiamidouracil werden mit 100 cc 20proc. Kali- oder Natronlauge 15 bis 20 Minuten im Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Diamidoverbindung mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure als das oben beschriebene Sulfat gefällt.

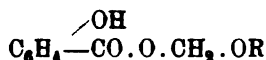
Atropiniumalkylnitrate erhält man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 138443) ausser nach Pat. 138443 (J. 1902, 111) auch dadurch, dass man Atropin mit Alkylnitraten (wie z. B. Methylnitrat) in Reaction bringt, oder die Atropiniumalkylsulfate [wie z. B. Atropiniummethylsulfat $(C_{17}H_{23}NO_3CH_3)_2SO_4$] mit den Nitraten solcher Metalle umsetzt, die schwerlösliche oder unlösliche Sulfate bilden, wie die Nitrate der alkalischen Erden, Bleinitrat u. dgl. — Eine Lösung von 28,9 g Atropin in 100 g Methylalkohol wird nach Zusatz von 7,7 g Methylnitrat im geschlossenen Gefäss 2 Stunden lang auf ungefähr 110° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols krystallisirt das Atropiniummethylnitrat vom Schmelzp. 163° aus. — 70,4 g Atropiniumsulfat, welches man durch Umsetzen von Atropiniummethylchlorid mit Silbersulfat als ein in Aether unlösliches Product erhält, werden in Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 26,1 g Baryumnitrat versetzt. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Baryumsulfats wird aus der filtrirten Flüssigkeit das Atropiniummethylnitrat durch Eindunsten gewonnen. — 70,4 Atropiniummethylsulfat, welches man durch Umsetzen von Atropiniummethyljodid mit Silbersulfat als ein in Aether unlösliches Product erhält, werden in Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 33,1 g Bleinitrat versetzt. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Bleisulfat ab und gewinnt aus dem Filtrat durch Eindunsten das Atropiniummethylnitrat.

Zur Darstellung von Theophyllin bez. dessen Alkalisalzen unterwerfen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 138444) die Formylverbindung des 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins so lange der Einwirkung von Alkalien, bis Ringschluss eingetreten ist. — Eine Lösung von 10 Th. des Formylderivats des 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins in 100 Th. heissem Wasser wird mit 10 Th. einer 30proc. Natronlauge versetzt und die Mischung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das so gebildete Natronsalz des Theophyllins kann man aus der Reactionslösung abscheiden, indem man dieselbe mit überschüssiger Natronlauge versetzt oder indem man mit Kochsalz aussalzt. Man erhält das Natronsalz des Theophyllins so in Form eines weissen Niederschlages. Dieses Natronsalz wird in üblicher Weise durch Umsetzung mit Säuren in das freie Theophyllin übergeführt. —

10 Th. des Formylderivats des 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins werden mit 100 Th. einer 3proc. äthylalkoholischen Kalilauge übergossen. Durch mässiges Erwärmen wird eine klare Lösung erhalten. Wird diese am Rückflusskühler auf dem Wasserbade weiter erhitzt, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung des Theophyllinkaliums, zu deren Vervollständigung man noch etwa 1 Stunde im Kochen erhält. Die Isolirung des Theophyllins erfolgt in der angegebenen Weise. — 10 Th. des Formylderivats des 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins werden mit 100 Th. absolutem Alkohol, in welchem 2,1 Th. metallisches Kalium gelöst sind, übergossen. Die weitere Verarbeitung des Reactionsgemisches erfolgt wie im vorigen Beispiel; nur muss zur vollständigen Abscheidung des Reactionsproductes etwas länger erhitzt werden.

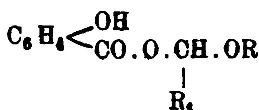
Verfahren zur Darstellung von Formaldehydverbindungen der Nucleïnsäuren oder von deren phosphorsäurehaltigen Abbauproducten (wie Nucleothyminsäure oder Thyminsäure) sowie der Salze dieser Säuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 139 907) besteht darin, dass man Formaldehyd auf die erwähnten Säuren bez. deren Salze einwirken lässt. — 50 g nucleïnsaures Natrium beliebigen Ursprungs, z. B. aus Heringssperma, werden in 250 cc Wasser gelöst, 25 cc 40proc. wässeriger Formaldehydlösung hinzugefügt und die Mischung mehrere Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Reactionsproduct wird dann mit Alkohol gefällt, mit absolutem Alkohol so lange gewaschen, bis aller überschüssiger Formaldehyd entfernt ist, und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. — An Stelle des Natriumsalzes lassen sich auch andere Salze oder auch die freie Säure direct verwenden. — Oder 50 g Thyminsäure werden in 250 cc Wasser gelöst, 25 cc 40proc. wässeriger Formaldehydlösung zugefügt und mehrere Stunden bei mässiger Wärme stehen gelassen. Darauf wird mit Alkohol gefällt, der überschüssige Formaldehyd weggewaschen und das so erhaltene Reactionsproduct im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Anstatt der Thyminsäure selbst kann man auch ihre Salze verwenden. In analoger Weise verfährt man bei Benutzung der Nucleothyminsäure bez. der Salze dieser Säure.

Alkyloxyalkylidenester der Salicylsäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 146 849). Im Pat. 137 585 (J. 1902, 95) ist ein Verfahren zur Darstellung der therapeutisch wichtigen Alkyloxymethylester der Salicylsäure von der allgemeinen Formel:

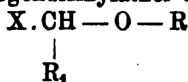


$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ -CO.O.CH_2.OR\end{matrix}$$

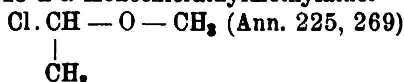
beschrieben, welches darin besteht, dass man auf Salze der Salicylsäure Halogenmethylalkyläther (z. B. $Cl-CH_2 . OR$) einwirken lässt. Es wurde nun gefunden, dass die homologen Alkyloxyalkylidenester der folgenden Formel:



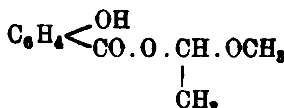
(worin R und R_1 gleiche oder verschiedenr Alkylreste bedeuten) ebenfalls therapeutisch sehr werthvolle Körper darstellen. Zur Darstellung derselben lässt man die *α*-Halogendialkyläther der allgemeinen Formel:



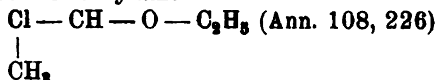
(worin X ein Halogenatom, R und R_1 gleiche oder verschiedene Alkylreste bedeuten) auf die Salze der Salicylsäure einwirken. In 16 k Natriumsalicylat lässt man unter Kühlung und ständigem Umrühren nach und nach 9,45 k *α*-Monochloräthylmethyläther



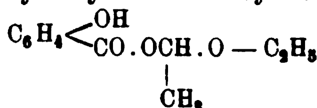
zufliessen. Nach Beendigung der Reaction wird das gebildete Chlornatrium nebst kleinen Mengen unveränderten Natriumsalicylats und etwa entstandener freier Salicylsäure durch Waschen mit Eiswasser und Sodalösung entfernt. Durch Trocknen über Chlorcalcium befreit man den Ester von Wasser und erhält so das Methoxyäthylidensalicylat



als eine fast farblose, schwach aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit. Beim Erhitzen des Esters tritt oberhalb 100° Zerfall unter Abgabe von Acetaldehyd ein. — Durch Alkalien, Säuren, ja selbst durch Wasser, tritt hydrolytische Spaltung in Methylalkohol, Acetaldehyd und Salicylsäure ein. Der Ester gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung. — Oder man lässt 10,85 k *α*-Monochlordiäthyläther



nach und nach unter Umrühren und guter Kühlung zu 17,6 k wasserfreiem Kaliumsalicylat laufen. Nach Schluss der Reaction wird mit kalter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Man erhält so das Aethoxyäthylidensalicylat



Das Verfahren zur Darstellung von Thioxanthin aus Isoharnsäure von Boeringer & Söhne (D. R. P. Nr. 141974) besteht darin, dass man die Isoharnsäure in alkalischer Lösung mit

Schwefelwasserstoff behandelt und die so gebildete γ-Thiopseudoharnsäure durch Erhitzen mit Mineralsäuren in das Thioxanthin (2, 6-Dioxy-8-thiopurin) überführt. — Zur Darstellung von γ-Thiopseudoharnsäure bez. deren Salzen aus Isoharnsäure werden 10 Th. gepulverte Isoharnsäure mit 80 Vol.-Th. einer 45proc. wässerigen Lösung von neutralem Schwefelammonium im geschlossenen Gefässe unter Rühren während 5 Stunden auf ungefähr 100° erhitzt. Das anfänglich sich abscheidende schwer lösliche isoharnsaure Ammonium verwandelt sich hierbei in das Salz der γ-Thiopseudoharnsäure, welches die Flüssigkeit mit schwach braun gefärbten Nädelchen breiartig erfüllt. Nach dem Erkalten wird das Ammonsalz der γ-Thiopseudoharnsäure durch Filtration, starkes Abpressen und Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen farblosen dünnen Prismen, welche häufig wie Nadeln aussehen. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 255° unter Gasentwickelung und Schwarzfärbung. — Die Bildung des Ammonsalzes erfolgt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man z. B. 10 Th. Isoharnsäure in 200 Th. Wasser und 100 Vol.-Th. Ammoniak (25 Proc.) heiss löst und die abgekühlte Lösung bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des γ-thiopseudoharnsauren Ammoniums, welche durch längeres Stehen vervollständigt wird. — Zur Darstellung des Natriumsalzes der γ-Thiopseudoharnsäure erwärmt man z. B. 1 Th. Isoharnsäure mit 3 Th. krystallisirtem Natriumsulfid und 12 Th. Wasser unter Rühren auf dem Wasserbade; nach 1 Stunde säuert man mit Essigsäure an. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz der γ-Thiopseudoharnsäure als dicke Masse aus äusserst feinen biegsamen Nädelchen bestehend aus. Zur Reinigung und Trennung von beigemengtem Schwefel löst man aus Wasser um. Analog stellt man auch das Kaliumsalz dar. — Erhitzt man 1 Th. des Ammoniumsalzes der γ-Thiopseudoharnsäure mit der 20fachen Menge 20proc. Salzsäure zum Sieden, so erfolgt zunächst klare Lösung und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Thioxanthins als krystallinisches Pulver. Nach ungefähr $^1/_2$stündigem Kochen verdampft man die Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen, verdünnt mit Wasser und filtrirt das abgeschiedene Thioxanthin, das in bekannter Weise weiter gereinigt wird und in seinen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Producte völlig übereinstimmt. — Zur Darstellung des Thioxanthins ist es nicht erforderlich, von den reinen Salzen der γ-Thiopseudoharnsäure auszugehen, sondern man kann z. B. die nach obigem Beispiel erhaltene Lösung des Natriumsalzes anstatt mit Essigsäure mit Salzsäure übersättigen; darauf filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel und kocht, wobei gleichfalls das Thioxanthin ausfällt.

Zur Darstellung von Thioxanthin behandelt man nach Boeringer & Söhne (D. R. P. Nr. 142 468) 4, 5-Diamino-2, 6-dioxypyrimidin (Diaminouracil) mit Schwefelkohlenstoff in alkalischer Lösung. 3 Th. Diaminouracilsulfat werden mit 100 Th. Wasser und 11 Vol.-Th. doppelt normaler Kalilauge zur Lösung gebracht und nach Zusatz von

2,5 Th. Schwefelkohlenstoff während 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die in der Hitze fast klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, aus dem Kalisalze des Thioxanthins bestehend. Aus dem durch Filtration gewonnenen Salze wird das Thioxanthin in bekannter Weise durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt.

Zur Darstellung von Xanthin aus Thioxanthin behandelt man nach Boeringer & Söhne (D. R. P. Nr. 143 725) Thioxanthin in saurer, alkalischer oder neutraler Flüssigkeit mit geeigneten Oxydationsmitteln. Es werden z. B. 50 Th. Thioxanthin in 300 Vol.-Th. rauch. HCl suspendirt und unter Rühren bei Zimmertemperatur innerhalb 3 Stunden eine Lösung von 60 Th. $NaNO_2$ in 190 Th. H_2O zufliessen gelassen. Man rührt noch 2 Stunden weiter, verdünnt dann mit der gleichen Menge Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade. Hierbei bleibt etwa unverändertes Thioxanthin ungelöst und wird durch Filtration entfernt. Die Lösung wird im Vacuum eingeengt, bis eine starke Ausscheidung von salzsaurem Xanthin stattfindet; dasselbe wird dann mit Alkali in Lösung gebracht und aus der alkalischen Lösung das freie Xanthin durch Essigsäure gefällt.

Zur Darstellung von 8-Mono-, Di- und Trichlormethylxanthinen lassen Boeringer & Söhne (D. R. P. Nr. 146 714) auf die Lösung oder Suspension eines 8-Methylxanthins die ein-, zwei- oder dreifach moleculare Menge Chlor oder die entsprechende Menge eines Chlorirungsmittels einwirken. Zur Darstellung von 8-Monochlormethylcaffeïn werden 50 g trockenes 8-Methylcaffeïn in 250 cc wasserfreiem Chloroform gelöst. Diese Lösung wird unter Eiskühlung mit trockener, gasförmiger Salzsäure gesättigt, wobei sich das salzsaure Salz der Base abscheidet. Den Krystallbrei versetzt man mit nochmals 250 cc wasserfreiem Chloroform und erhitzt unter gleichzeitigem Einleiten von Chlor am Rückflusskühler zum Kochen. Nach Verbrauch von etwa 1 Mol. = 18 g Chlor ist Lösung eingetreten; das Chloroform wird nun abdestillirt, wobei ein dicker Sirup zurückbleibt, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das so erhaltene Chlorproduct wird durch Umlösen aus Alkohol oder besser Essigäther gereinigt, woraus es in schneeweissen, derben Nadeln krystallisirt. Die Analyse gibt für die Formel $C_9H_{11}O_2N_4Cl$ stimmende Zahlen. — Zur Darstellung von 8-Trichlormethyltheobromin suspendirt man 100 g 8-Methyltheobromin in 2000 cc Phosphoroxychlorid, das 130 g Chlor gelöst enthält, und schüttelt diese Suspension bei gewöhnlicher Temperatur 4 Stunden. Dabei verschwindet das Chlor allmählich, und die Substanz geht zum grössten Theil in Lösung. Man filtrirt nun von etwas unverändertem Methyltheobromin ab und verdampft das Phosphoroxychlorid im Vacuum. Das zurückbleibende Trichlormethyltheobromin (oder 3, 7-Dimethyl-8-trichlormethylxanthin) wird aus Essigäther umgelöst; es krystallisirt daraus in glänzenden Prismen, die Krystallessigäther enthalten, diesen aber schon beim Trocknen an der Luft allmählich wieder verlieren. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 211 bis 212°.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 146 715) lässt man zur Darstellung von Tetrachlor-8-methylcaffeïn Chlor oder chlorirende Substanzen in grossem Ueberschuss auf 8-Methylcaffeïn einwirken. Man suspendirt 10 Th. 8-Methylcaffeïn in etwa 50 Th. Nitrobenzol, gibt eine Spur Jod hinzu und lässt langsam unter beständigem Rühren 36 Th. Sulforylchlorid zufliessen. Nach kurzer Zeit löst sich der suspendirte Körper unter Erwärmung; die Lösung bleibt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird schliesslich etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann treibt man das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Die in der wässerigen Lösung in Form derber Krystalle suspendirte Tetrachlorverbindung wird abgesaugt und zur völligen Reinigung aus Alkohol umgelöst. Die Verbindung dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung pharmaceutischer Präparate.

Das Verfahren zur Darstellung von Chlortheophyllin von Boeringer & Söhne (D. R. P. Nr. 145 880) besteht darin, dass man das durch Einwirkung von Chlor auf 8-Chlorcaffeïn bei Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels erhältliche 7^1, 8-Dichlorcaffeïn hydrolysirt. — Zur Darstellung von 7^1, 8-Dichlorcaffeïn werden 23 g trockenes Chlorcaffeïn mit 100 cc Phosphoroxychlorid, welches 9 g Chlorgas gelöst enthält, im geschlossenen Gefäss 9 Stunden auf 100° erhitzt. Man lässt darauf erkalten und destillirt das Phosphoroxychlorid im Vacuum ab, wobei das Dichlorcaffeïn in fast reinem Zustande zurückbleibt. Aus heissem Methylalkohol krystallisirt es in langen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die bei 145° schmelzen. — Zur Darstellung von 8-Chlortheophyllin wird 1 Th. 7^1, 8-Dichlorcaffeïn mit etwa 10 Th. Wasser längere Zeit gekocht; es tritt starker Formaldehydgeruch auf und allmählich erfolgt vollständige Lösung. Aus der Lösung wird durch Concentration das entstandene 8-Chlortheophyllin gewonnen. Es wird auf bekannte Weise zu Theophyllin reducirt. — Natürlich braucht man das Dichlorcaffeïn nicht erst zu isoliren, sondern kann in einer Operation vom Chlorcaffeïn zum Chlortheophyllin gelangen, wie folgendes Beispiel zeigt: Man suspendirt 45 g Chlorcaffeïn in 400 cc Nitrobenzol und leitet in das auf 50° erwärmte Gemisch unter beständigem Rühren einen Ueberschuss von Chlor. Der Zusatz von 0,5 g Jod zur Flüssigkeit wirkt vortheilhaft. Nach kurzer Zeit erfolgt Lösung; es wird dann der grösste Theil des Nitrobenzols im Vacuum abdestillirt, der Rest mit Wasserdampf abgetrieben und das ausgeschiedene Product noch so lange mit Wasserdampf behandelt, bis bloss noch schwacher Formaldehydgeruch wahrnehmbar ist. Dabei geht Chlortheophyllin neben wenig Chlorcaffeïn in Lösung, während die Hauptmenge des unveränderten Chlorcaffeïns ungelöst bleibt. Man filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Dem Rückstand wird das Chlortheophyllin mit wässerigem Ammoniak entzogen und aus der ammoniakalischen Lösung durch Säure gefällt.

Zur Herstellung von Säurederivaten des Amidocaffeïns erhitzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius &

Brüning (D. R. P. Nr. 139 960) Amidocaffeïn mit aliphatischen Säureanhydriden oder Säurechloriden. Während Dimethylxanthin (Theobromin) als Diureticum weite Verwendung findet, kommt dem Trimethylxanthin (Caffeïn) in dieser Beziehung nur untergeordnete Bedeutung zu. Es hat sich nun herausgestellt, dass die acidylirten Derivate des Amidocaffeïns ebenso wie Theobromin eine starke Diurese, und zwar ohne die Nebenwirkungen, welche das Caffeïn zeigt, hervorrufen. Amidocaffeïn wird mit der dem fünffachen Menge Eisessig unter Zusatz von 1 bis 2 Mol. Essigsäureanhydrid gekocht. Giesst man das Reactionsproduct nach dem Erkalten in Wasser, so scheidet sich das Monoacetylaminocaffeïn aus, das aus Sprit oder Wasser umkrystallisirt wird. Schmelzp. 270°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, in kalten verdünnten Alkalien, Harnstofflösungen u. s. w. — Amidocaffeïn oder Monoacetylaminocaffeïn wird mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wird die Flüssigkeit concentrirt, von der etwa ausgeschiedenen Monoacetylverbindung filtrirt und das Filtrat im Vacuum eingedampft. Der Rückstand, Diacetylaminocaffeïn, wird aus Sprit umkrystallisirt. Schmelzp. 145°. In heissem Wasser löslich, spaltet bei längerem Erhitzen Essigsäure ab. Löslich in Essigäther, heissem Alkohol. — Oder Amidocaffeïn wird mit der fünffachen Menge Propionsäure und 2 Mol. Propionylchlorid mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das entstandene Propionylamidocaffeïn wird, wie im ersten Beispiel angegeben, isolirt und gereinigt. Schmelzp. 220°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, in kalten verdünnten Alkalien u. s. w. — Oder Amidocaffeïn wird mit der $1^1/_2$fachen Menge Chloressigsäureanhydrid kurze Zeit bei 150 bis 160° erhitzt, wobei klare Lösung eintritt. Nach dem Erkalten wird mit wenig Wasser versetzt und die Säure fast vollständig abgestumpft. Das ausgeschiedene Chloracetylaminocaffeïn schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Sprit bei 208°. Löslich in heissem Wasser, kohlensauren Alkalien, organischen Basen u. s. w.

Zur Herstellung von Caffeïnäthylendiamin lassen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 142 896) Chlorcaffeïn oder Bromcaffeïn auf überschüssiges Aethylendiamin in der Wärme einwirken. Das Caffeïnäthylendiamin, welches noch eine unveränderte Aminogruppe enthält, ebenso wie seine Salze und Acetylderivate sind therapeutisch werthvolle Substanzen, da sie bei relativer Ungiftigkeit starke diuretische Wirkungen zeigen. — Es werden z. B. gleiche Theile Chlorcaffeïn und Aethylendiamin, in 10proc. wässeriger Lösung, $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei das Halogencaffeïn in Lösung geht. Bei der Umsetzung scheiden sich geringe Mengen des schwerlöslichen Dicaffeïnäthylendiamins ab, von denen abfiltrirt wird. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt das Caffeïnäthylendiamin in Form von Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. F. 184°. In Wasser ist die

Substanz leicht löslich, ebenso löst sie sich in heissem Chloroform und Alkohol. Das Acetylderivat schmilzt bei 282°, das Lactylderivat bei 240°. -.

Das Verfahren zur Ueberführung der aromatischen Amidocarbonsäureester in wasserlösliche krystallisirte Verbindungen von einheitlicher Zusammensetzung der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 147 580) besteht darin, dass man entweder die salzsauren Amidobenzoësäureester bez. deren Substitutionsproducte mit den Salzen der Benzylsulfosäure oder die freien Amidobenzoësäureester mit der freien Benzylsulfosäure mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln zusammenbringt. — 20,1 g salzsaurer p-Amidobenzoësäureäthylester werden in 60 g Wasser von 60° gelöst und hierzu eine Lösung von 21,2 g benzylsulfosaurem Natron in 40 g Wasser 60° gegossen. Es tritt sofort Ausscheidung perlmutterartiger Blättchen ein. Nach dem Erkalten wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Weisse Blättchen, die über 235° sich zersetzen. — 20,3 g salzsaurer p-Oxy-m-amidobenzoësäuremethylester werden in 40 g Wasser 60° gelöst und hierzu eine Lösung von 21,2 g benzylsulfosaures Na in 40 g Wasser 60° gegeben. Beim Erkalten scheiden sich lange flache Nadeln aus. Man nutscht ab, wäscht mit Wasser, rührt mit Alkohol an und saugt ab. Bei 100° getrocknet zeigt die Verbindung den Schmelzp. 235° (unter Zersetzung). — 20,3 g salzsaurer m-Oxy-p-amidobenzoësäuremethylester werden in 60 g Wasser gelöst und zu dieser Lösung 21,2 g benzylsulfosaures Na in 40 g Wasser gegeben. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallkuchen. Man wäscht das nebenbei entstandene Chornatrium mit Wasser aus, rührt mit Alkohol an, nutscht ab und trocknet. Man erhält so Nadeln vom Schmelzp. 210° (Zersetzung). — 16,7 g p-Amidobenzoësäureäthylester werden in der gleichen Menge Alkohol 96 Proc. gelöst (unter Erwärmen) und 34,4 g einer 50proc. Lösung von wässeriger Benzylsulfosäure zugegeben. Es tritt bald Krystallabscheidung ein. Man nutscht ab, wäscht etwas mit Alkohol und trocknet. Es entsteht die nach dem ersten Beispiel gewonnene Verbindung. — In der gleichen Weise, wie im letzten Beispiel erläutert ist, lassen sich die Verbindungen der p-Oxy-m-amidobenzoësäuremethylester und m-Oxy-p-amidobenzoësäuremethylester gewinnen. Die Eigenschaft, sensible Nerven und Nervenendigungen zu lähmen und damit schmerzunempfindlich zu machen, besitzen diese neuen Verbindungen in sehr hohem Grade, so dass schon 0,5procentige Lösungen ausreichend sind, um Nervenstämme vollkommen unempfindlich zu machen.

Darstellung von Oxydiarylsulfiden. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 147 634) haben gefunden, dass beim Erhitzen von Arylsulfinsäure mit Phenolen oder Phenolderivaten, zweckmässig bei Temperaturen von 100 bis 150°, neue Verbindungen entstehen, die ihrer Constitution entsprechend als Oxydiarylsulfide zu bezeichnen sind;

beispielsweise erfolgt die Umsetzung der Benzolsulfinsäure mit Phenol im Sinne folgender Gleichung:

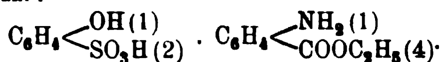


$$2\,C_6H_5SO_2H + C_6H_5OH = C_6H_5-S-C_6H_4OH + C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

Die neuen Verbindungen sollen für pharmaceutische Zwecke Verwendung finden. — 92 g (1 Mol.) Phenol werden mit etwas weniger wie 2 Mol. Benzolsulfinsäure (138 g) gemischt und bei Wasserbadtemperatur während 1 bis 2 Stunden erwärmt. Die Reaction verläuft im Wesentlichen im Sinne der angegebenen Gleichung. Behufs Isolirung des Hauptproductes der Reaction destillirt man das Rohproduct zunächst, um das überschüssige Phenol zu entfernen, so lange mit Wasserdampf, bis im Destillate die Phenolreaction mit $FeCl_3$ ausbleibt. Sodann schüttelt man die nicht übergegangene Hauptmenge mit Aether aus und isolirt so ein farbloses oder schwach bräunliches Oel, welches neben dem Oxysulfid noch hochsiedende Nebenbestandtheile enthält. Will man diese entfernen, so esterificirt man das Oel mit Natriumäthylat und Jodmethyl und unterwirft es dann der fractionirten Destillation, wobei der Methyläther des Oxydiphenylsulfids als farbloses, lauchartig riechendes Oel vom Schmelzp. 180 bis 185° bei etwa 12 mm Druck übergeht. Im Rückstand verbleibt ein dickflüssiges, in der Kälte harziges, nicht destillirbares Oel. Das Methoxydiphenylsulfid liefert bei der Verseifung mit conc. Salzsäure bei 180° das reine Oxysulfid als schwach bräunlich gefärbtes, in Wasser sehr schwer lösliches Oel von schwach aromatischem Geruch. — Einfacher gelingt die Isolirung des Oxysulfids durch Destillation des oben erwähnten rohen Oeles mit überhitztem Wasserdampf, wobei das Oxysulfid rein oder nahezu rein übergeht. — 1 Th. Salicylsäure wird mit 2 Th. Benzolsulfinsäure ohne Lösungsmittel zusammengebracht und in einem Kolben während einiger Stunden auf 120° erwärmt. Zur Isolirung der entstandenen Oxydiphenylsulfidcarbonsäure kocht man mit wenig Wasser aus, um die in geringer Menge vorhandene überschüssige Salicylsäure zu entfernen. Der Rückstand wird in Aether aufgenommen, wobei ein in demselben unlösliches Nebenproduct zurückbleibt. Die in der ätherischen Lösung befindliche Oxydiphenylsulfidcarbonsäure $C_6H_5SC_6H_3{<}^{COOH}_{OH}$ krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 168°. Sie ist bedeutend schwerer in Wasser löslich wie die Salicylsäure und gibt wie diese mit $FeCl_3$ eine blauviolette Farbenreaction. — In analoger Weise werden erhalten aus: p-Toluolsulfinsäure und Phenol ein Oxyphenyltolylsulfid; dasselbe bildet ein gelbliches Oel von eigenartigem Geruch, das mit Wasserdampf flüchtig ist. In Wasser ist es schwer löslich, dagegen wird es von Alkalien leicht gelöst; — p-Toluolsulfinsäure und Salicylsäure eine Oxyphenyltolylsulfidcarbonsäure, welche, aus verdünnter Essigsäure krystallisirt, schwach gelbliche Nädelchen bildet, deren Schmelzpunkt bei 162 bis 164° liegt. Das Phenol lässt sich in den angegebenen Beispielen durch andere Phenole, z. B. Kresole, ersetzen und man erhält dann Producte, die dem Oxydiphenylsulfid ähnlich sind.

Zur Darstellung basischer Hexamethylentetraminderivate versetzt K. Hock (D. R. P. Nr. 139 394) die mit Alkalien erwärmte Lösung von Alkylammoniumderivaten des Hexamethylentetramins bis zur Abscheidung der Basen mit concentrirten Alkalilaugen. Die neuen Basen, die in erhöhtem Maasse die therapeutischen Eigenschaften des Hexamethylentetramins zeigen, sollen zu pharmaceutischen Präparaten Verwendung finden. — 1 Th. Hexamethylentetraminjodmethylat wird in ungefähr seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst und dann mit 1 bis 2 Th. concentrirter Kali- oder Natronlauge versetzt und kurze Zeit erwärmt. Man lässt dann noch so viel Lauge zufliessen, bis die Base sich ölförmig ausscheidet. Je nach der Dauer der Einwirkung ist die Base als Hydrat oder wasserfrei vorhanden. Das Hydrat kann durch Erwärmen mit festem Kali- oder Natronhydrat wasserfrei und dadurch ätherlöslich gemacht werden. Die reine Base ist ein farbloses, in Wasser lösliches Oel von eigenthümlichem Geruch. Sie gibt mit Methyljodid, Aethyljodid, Benzylchlorid, Methylsulfat u. s. w. schön krystallinische Ammoniumverbindungen. Erhitzt man die reine Base vorsichtig, so erhält man Hexamethylentetramin, etwas Ammoniak und ein bei 160 bis 164° siedendes Oel, das bei der Analyse die zur Formel des Trimethyltrimethylentriamins passenden Zahlen ergibt. — Die aus Hexamethylentetramin und Methylsulfat entstehende Ammoniumverbindung $C_6H_{12}N_4CH_3OSO_3CH_3$ liefert bei gleicher Behandlung dieselbe ölförmige Base. — Ebenso gibt das Hexamethylentetraminjodäthylat mit Kali- oder Natronlauge eine ölförmige Base, die mit Alkylhalogenen oder Methylsulfat krystallinische Ammoniumverbindungen liefert und beim Erhitzen in Ammoniak, Hexamethylentetramin und das bei 200 bis 210° siedende Triäthyltrimethylentriamin zerfällt.

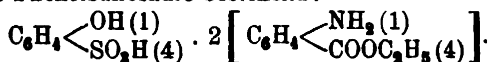
Zur Darstellung wasserlöslicher, anästhesirend wirkender Verbindungen aromatischer Amidocarbonsäureester lässt E. Ritsert (D. R. P. Nr. 147 790) p-Amidobenzoësäureester und Phenolsulfosäuren in freier Form oder in Form von Salzen auf einander einwirken. Für o-Phenolsulfosäure + p-Amidobenzoësäureäthylester (Anästhesin) fügt man zu einer warmen wässerigen Lösung von 215 g wasserfreiem o-phenolsulfosauren Natron in 2000 cc Wasser eine Lösung von 200 g salzsaurem Anästhesin in 10 hl Wasser; es scheidet sich aus der klaren Mischung beim Erkalten ein Haufwerk weisser, nadelförmiger Krystalle aus, welche bei 188 bis 191° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol erhöht sich der Schmelzp. auf 201 bis 203°. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, löslich in Aceton, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Sie stellt das neutrale o-phenolsulfosaure Salz des Esters dar:



$$C_6H_4{<}^{OH\,(1)}_{SO_3H\,(2)} \cdot C_6H_4{<}^{NH_2\,(1)}_{COOC_2H_5\,(4)}.$$

Vereinigt man in der gleichen Weise die warmen Lösungen von 201,5 g salzsaurem Anästhesin und von 212 g p-phenolsulfosaurem Kali

in je 500 cc Wasser, so krystallisiren aus der erkaltenden Mischung Drusen von wohlausgebildeten prismatischen Krystallen. Dieselben schmelzen bei 154 bis 158°. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol erhält man kleine Nadeln vom Schmelzp. 158 bis 159°. Bei der Analyse erweist sich die Verbindung als ein basisches Salz, aus 2 Mol. Anästhesin und 1 Mol. p-Phenolsulfosäure bestehend:



$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\,(1)\\SO_3H\,(4)\end{matrix}\cdot 2\left[C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\,(1)\\COOC_2H_5\,(4)\end{matrix}\right].$$

Zur Darstellung von Halogenstärkefällungen mit Hilfe von Tannin lässt G. Eichelbaum (D. R. P. Nr. 142897) auf Stärkekleister gleichzeitig oder nach einander Halogene oder Tannin einwirken. Man bereitet wie üblich dünnen Stärkekleister, indem man z. B. 50 g aufgeschlämmte Stärke in 5 bis 6 *l* kochendes Wasser einträgt. Unter Umrühren fügt man 8 bis 10 Proc. der Stärke an Halogen hinzu. Also z. B. 50 g Jod in Jodkalium oder Brom in Bromkalium oder in wenig Alkohol gelöst. Schliesslich bringt man die gleiche Menge der angewendeten Stärke an Tannin in Lösung, giesst die 500 g gelöstes Tannin in den Halogenstärkekleister, der sich dann sofort als Niederschlag zu Boden setzt. Man decantirt denselben, wäscht ihn einmal mit Wasser und schleudert ihn, was zur Reinigung genügt. Bei 60° etwa wird im Vacuum getrocknet. Die so erhaltenen Körper sind in Wasser unlöslich und durchaus haltbar. Die Waschwässer, deren Gehalt an freiem Halogen leicht zu ermitteln ist, können zu erneuter Darstellung benutzt werden. Die so dargestellten Halogenstärkefällungen enthalten das Halogen in einer leicht abspaltbaren und im Organismus zur Wirkung kommenden Form und sollen als Heilmittel Verwendung finden. Statt Tannin kann man auch andere Gerbsäuren nehmen.

Zur Darstellung von haltbaren, gleichzeitig Brom und Jod enthaltenden Fetten bez. Fettsäuren und deren Estern behandelt W. Majert (D. R. P. Nr. 139566) die Fettsäuren bez. deren Ester gleichzeitig mit Brom und Jod in zur vollständigen Halogenisirung unzureichenden Mengen. Zur Darstellung einer Bromjodfettsäure werden 10 k Schweinefettsäure, welche auf 100 Th. im Maximum 38,2 Th. Jod neben 20,3 Th. Brom aufzunehmen vermag, in geschmolzenem Zustande bei etwa 40° mit einer Lösung von 2 k Jod und 1270 g Brom in 10 *l* Spiritus gut durchschüttelt. Die braune Jodfarbe verschwindet nach wenigen Minuten. Man versetzt mit 10 *l* Wasser, trennt die Fettsäure von dem verdünnten Spiritus und wäscht sie fünf- bis sechsmal mit heissem Wasser. Das erhaltene Product enthält 14,87 Proc. Jod, 9,59 Proc. Brom. — Zur Darstellung von Bromjodfettsäureäthylester werden 10 k Fettsäureäthylester (dargestellt durch Behandeln der rohen Olivenölsäure aus Olivenöl mit Alkohol und 10 Proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler), welche im Maximum auf 100 Th. 46,3 Th. Jod und 26,3 Th. Brom aufzunehmen vermögen, mit 1,5 k Jod und 2,4 k Quecksilberbromid gelöst in 30 *l* Spiritus geschüttelt; dann wird mit Wasser, Sodalösung, Thiosulfatlösung und wieder

mit Wasser gewaschen und schliesslich das Product im Vacuum getrocknet. Man erhält ein hellgelbes Oel mit 13 Proc. Jod und 8 Proc. Brom. — Zur Darstellung von Bromjodsesamöl werden 9 k Sesamöl, welche im Maximum 32,20 Proc. Jod neben 12,13 Proc. Brom aufzunehmen vermögen, mit 1,26 k Jod und 0,8 k Brom in Eisessig und sonst wie vorher angegeben behandelt. Das Product enthält 11,62 Proc. Jod und 7,45 Proc. Brom.

Zur Darstellung geschwefelter Methyl- und Aethylester von Fettsäuren behandelt W. Majert (D. R. P. Nr. 140827) die Methyl- und Aethylester der aus Fetten gewinnbaren Fettsäuren oder Fettsäuregemische bei niedriger Temperatur mit Chlorschwefel oder bei höherer Temperatur mit Schwefel. 1 Th. roher Oelsäure wird 6 Stunden lang mit 3 Th. Methylalkohol oder Aethylalkohol und 0,3 Th. concentrirter Schwefelsäure rückfliessend erhitzt. Dann destillirt man den grössten Theil des Alkohols auf dem Wasserbade ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, wäscht mehrere Male je mit Wasser, Sodalösung und wiederum mit Wasser und destillirt das Product schliesslich mit überhitztem Wasserdampf. Aus dem Destillat wird das Oel wiederum mit Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschen und endlich mit Chlorcalcium getrocknet. Von den mit Wasserdampf überdestillirten Estern eignen sich für die Darstellung von Schwefelverbindungen wegen des höheren Gehaltes an Oelsäureestern und damit wegen der grösseren Aufnahmefähigkeit für Schwefel die zuletzt überdestillirten $^2/_3$ der Gesammtmenge. — Es werden z. B. 10 k technisch reiner Oelsäureäthylester, nach vorstehend angegebenem Verfahren gewonnen, mit 10 k Tetrachlorkohlenstoff verdünnt. Zu dieser Lösung gibt man allmählich unter Kühlen und Umrühren 2,5 k Schwefelchlorür. Das Reactionsproduct wird nach einander mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorkalium getrocknet und dann destillirt man den Chlorkohlenstoff auf dem Wasserbade ab. Die letzten Spuren entfernt man durch Durchleiten von Luft. Zur weiteren Reinigung wird das Product mit 10 Proc. wässeriger Natronlauge oder besser noch mit 10 Proc. wässeriger Natriumsulfidlösung tüchtig durchgeschüttelt und dann zur Entfernung der Seifen anhaltend mit Wasser oder mit verdünntem Alkohol und dann wieder mit Wasser gewaschen. Schliesslich trocknet man im Vacuum. Man erhält ein bräunliches, fast geschmackloses Oel von ätherischem Geruch mit 6,4 Proc. Schwefel. — Oder 10 k Oelsäuremethylester werden wie der Aethylester behandelt. Das Product wird mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und stellt nach dem Reinigen und Trocknen ein hellgelbliches, dünnflüssiges Oel von ätherischem Geruch mit 3,79 Proc. Schwefel und 5,98 Proc. Chlor dar. — Oder 10 k Schweinefettsäuremethylester, aus dem Gemisch der Fettsäuren dargestellt, wie es durch Verseifen von Schweinefett und Abscheidung der Fettsäuren vermittels einer Mineralsäure erhalten wird, werden etwa 18 bis 20 Stunden lang mit 0,8 k Schwefel auf 150 bis 170° erhitzt. Die Reactionsmasse wird alsdann mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt, das übergegangene

Oel wird mit einer 10proc. wässerigen Natriumsulfidlösung tüchtig durchgeschüttelt, dann mit verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen und schliesslich getrocknet. Man erhält so eine dünne, gelbliche Flüssigkeit mit schwachem Geruch und nicht unangenehmem ätherischen Geschmack, etwa 2,5 Proc. Schwefel enthaltend.

Das Verfahren zur Reinigung sulfonirter, künstlicher wie natürlicher Schwefelverbindungen der Mineralöle nach Entfernung der anorganischen Salze durch Dialyse von Hell & Cp. (D. R. P. Nr. 141 185) ist dadurch gekennzeichnet, dass die osmosirte Lösung der Einwirkung von Reductionsmitteln ausgesetzt wird und dadurch die höher oxydirten Verbindungen in die nieder oxydirten zurückgeführt werden. Das Sulfonirungsgemisch wird unter starker Kühlung mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge oder mit den Lösungen der Carbonate dieser Basen neutralisirt oder auch schwach übersättigt und nun diese Flüssigkeit der Osmose unterworfen, wodurch die anorganischen Salze sowie der Ueberschuss der Basen oder ihrer Carbonate entfernt wird. Die osmosirte Lösung enthält 5 bis 8 Proc. organische Substanz, die während der Osmose je nach Zeitdauer und Temperatur mehr oder minder in Folge Oxydation durch den Luftsauerstoff verändert ist. — Die osmosirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, hernach in einem verschlossenen Gefäss 3 bis 4 Stunden oder auch länger auf 95 bis 100° erwärmt, so dass kein Schwefelwasserstoff entweichen kann. Schliesslich lässt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff entweichen und entfernt die letzten Reste durch Erwärmen unter vermindertem Druck. Die Flüssigkeit wird nach Filtration über Kieselguhr oder Knochenkohle im Vacuum eingedampft. Ein mehrtägiges Stehenlassen der mit Schwefelwasserstoff imprägnirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur führt auch zum Ziel. — Oder die osmosirte Lösung wird mit 0,5 Proc. Ammoniaklösung von 10 Proc. Ammoniakgehalt und zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit 2 bis 3 Proc. Ammoniumcarbonat versetzt und so lange in der Kathodenzelle der reducirenden Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt, bis das Hellerwerden der Flüssigkeitsfarbe eine weitere Zunahme nicht mehr erkennen lässt. Die Anodenflüssigkeit enthält den gleichen Procentsatz von Ammoniumcarbonat wie die Kathodenflüssigkeit. Diese wird schliesslich im Vacuum eingedampft und, wenn nöthig, der extractähnliche Rückstand zur Entfernung nicht reducirter Reste der oxydirten organischen Substanz mit Aetherweingeist behandelt. — Als Kathodenmaterial dient Platin, Eisen oder Kohle, als Anodenmaterial Platin oder Kohle. Die Stromspannung beträgt zweckmässig über 2 Volt und kann 4 bis 5 Volt und darüber betragen, die Stromdichte an der Kathode $^1/_2$ bis 1 bis $1^1/_2$ Amp. auf 100 qc. Die Temperatur des Bades ist zwischen 15 bis 30° liegend.

Zur Herstellung von hochgeschwefelten Kohlenwasserstoffen, aus den durch trockene Destillation von Säureabfalltheer mit Erdalkalioxyden gewonnenen, ungesättigten Kohlenwasser-

stoffen lässt J. Bengough (D. R. P. Nr. 138345) Chlorschwefel (S_2Cl_2) auf die erwähnten Kohlenwasserstoffe einwirken und behandelt das Product zur Entfernung des Chlors mit 10proc. Natronlauge. — 50 k Kalkpulver werden in die mässig erwärmte, gleiche Menge Säureabfalltheer eingerührt, der Rückstand gepulvert und aus den Retorten trocken destillirt. Das von dem Wasser getrennte Oel wird tropfenweise unter Kühlung und stetem Rühren mit 10 bis 40 Proc. Chlorschwefel behandelt, so zwar, dass der Chlorschwefel tropfenweise in Action tritt. Das so gewonnene Oel wird mit 10proc. Natronlauge zur Abspaltung des Chlors gekocht und mit siedendem Wasser gewaschen. — Die so erhaltenen Producte sollen in der Pharmacie Verwendung finden.

Darstellung in Wasser unlöslicher Verbindungen des Eiweisses mit Substanzen, welche sulfidartig gebundenen Schwefel enthalten. Nach O. Helmers (D. R. P. Nr. 140459) erzeugen nicht nur Alkalisalze, sondern auch die Salze der Erdalkalien und der Schwermetalle in Lösungen, welche Eiweiss und Ichthyol bez. Petrosulfol u. dgl. enthalten, Fällungen, die auch noch die Basis des angewendeten Salzes enthalten. Diese Verbindungen sind in Wasser unlöslich, spalten auch beim Erhitzen die Basis des verwendeten Salzes nicht ab; ausserdem sind sie frei von überschüssigem Eiweiss.

Zur Darstellung schwefelreicher Spaltungsproducte aus nativen und denaturirten Eiweisskörpern lassen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 146947) auf die genannten Eiweisskörper in wässeriger Lösung oder Suspension Schwefelalkalien in der Wärme einwirken. Eine 20proc. Lösung von Ovalbumin wird mit gleichem Volum Schwefelnatriumlösung von 25 Proc. $Na_2S + 9 H_2O$ versetzt und die durch Alkalialbumatbildung gallertartig gewordene Masse etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde auf etwa 95° erwärmt, wobei eine dünnflüssige, nur durch wenig Flocken getrübte, blasshoniggelbe Lösung entsteht. Man filtrirt und dialysirt das Filtrat, bis der Dialysatorinhalt und das Aussenwasser keine Spur von Sulfid mehr enthalten. Die dialysirte Lösung wird im Vacuum zur Trockne verdampft. Zur Trennung der beiden Schwefelalbumosen wird die Lösung nur bis zum ursprünglichen Volum concentrirt und vorsichtig mit Weinsäurelösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Ueberschuss an Weinsäure löst den Niederschlag wieder auf. Der entstandene Niederschlag A wird abfiltrirt, ausgewaschen, in möglichst wenig verdünnter, kalter Natriumsulfidlauge gelöst und wieder dialysirt. Aus der reinen Lösung wird dann die freie Pseudosäure durch Weinsäure gefällt, sehr sorgfältig gewaschen oder dialysirt und im Vacuum bei 50 bis 60° getrocknet. Oder man suspendirt sie in kaltem Wasser, bringt sie durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Natronlauge in Lösung, dialysirt, bis das Aussenwasser neutral reagirt und dampft im Vacuum zur Trockne ein, wobei das Natriumsalz erhalten wird. — Die Mutterlauge von Niederschlag A wird neutralisirt und durch Dialyse von allen Salzen befreit. Die reine

Lauge kann dann zur Gewinnung des Natriumsalzes ohne weiteres im Vacuum eingedampft werden. Zur Darstellung der freien Pseudosäure wird das Natronsalz durch Schwefelsäure zersetzt, dialysirt und die im Dialysator zurückgebliebene Lösung des Sulfats der Säure genau durch Barythydrat zerlegt. Die Abscheidung der Säure erfolgt dann am einfachsten durch Fällen der etwas concentrirten Lösung mit viel Alkohol. — Diese Eiweissspaltungsproducte besitzen die Eigenschaft, aus den Schwermetallsalzen die Metalle und deren Oxyde in colloidaler Form abzuscheiden. Sie enthalten neben 15 bis 15,5 Proc. N, 2 bis 2,5 Proc. S. — Eine 20proc. Lösung von Serumalbumin wird mit dem gleichen Volumen einer Lösung versetzt, die 11 Proc. Na_2S_2 enthält. Man vermeidet nun jeden Luftzutritt und erhitzt das Gemisch in einem geschlossenen Gefäss etwa 1 Stunde auf 95°. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat dialysirt. Die weitere Verarbeitung erfolgt genau wie oben angegeben. Die auf diese Weise erhaltenen Producte entsprechen in ihren Eigenschaften denjenigen des ersten Beispiels, nur beträgt ihr Schwefelgehalt 2,6 bis 3 Proc. — Fettfreies Caseïn wird zunächst mit etwas verdünnter Natronlauge angerührt und hierauf mit einer Schwefelnatriumlösung in dem Maasse versetzt, dass das Gemisch der Lösungen etwa 10 Proc. Caseïn und 12,5 Proc. $Na_2S + 9$ aq. enthält. Man sättigt nun noch die Lösung mit Schwefelwasserstoff und erhitzt hierauf in geschlossenem Gefäss eine Stunde auf 95°. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie in den vorhergehenden Beispielen erläutert worden ist. Die so gewonnenen Producte enthalten 3 bis 5,5 Proc. Schwefel. — Die neuen Producte sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden, namentlich zu dem Zwecke, um dem Organismus grössere Mengen Schwefel in leicht assimilirbarer Form zuzuführen.

Zur Darstellung von Amidooxyphenanthren reducirt J. Schmidt (D. R. P. Nr. 141422) Phenanthrenchinonmonoxim. 50 g Phenanthrenchinonmonoxim werden in 750 cc Alkohol suspendirt und in die siedende Flüssigkeit ein lebhafter Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Während das Oxim allmählich verschwindet, färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend dunkel, wird schliesslich hellgelb und es scheidet sich Schwefel aus. Die Reduction ist in 15 bis 20 Minuten beendet. Aus der alkoholischen Lösung kann das Amidooxyphenanthren als Chlorhydrat durch concentrirte Salzsäure abgeschieden werden. — 50 g des Phenanthrenchinonmonoxims werden in 750 cc heissem Eisessig gelöst und die heisse Lösung mit einer heissen Lösung von 200 g Zinnchlorür in 300 cc rauchender Salzsäure versetzt. Die vorübergehend grüne, dann farblose Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei des salzsauren Salzes des Amidooxyphenanthrens; zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad und filtrirt nach dem Erkalten das Salz ab, das durch Waschen mit Eisessig und Salzsäure rein erhältlich ist. — Das Amidooxyphenanthrenchlorhydrat bildet in reinem Zustande weisse Nadeln, die sich beim Erhitzen von 120° ab roth färben und dann allmählich unter

Verkohlung zersetzen. Beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure geht es in Hydrophenanthrenchinon über, beim Behandeln mit Oxydationsmitteln (Salpetersäure, salpetriger Säure, Chromsäure) und auch mit Alkalien wird es in Phenanthrenchinon umgewandelt. Aus diesem Grunde kann man es nur reinigen, indem man es entweder aus rauchender Salzsäure umkrystallisirt oder indem man es in Alkohol löst und aus dieser Lösung mit rauchender Salzsäure fällt. — Die Verbindung soll als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von pharmaceutischen Präparaten Verwendung finden.

Zur Darstellung eines wasserlöslichen Präparates bez. wässeriger Lösungen aus Bromocoll wird nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 137081) Bromocoll (Dibromtanninleim) mit Borax zusammen verrieben oder mit Boraxlösung versetzt.

Zur Darstellung einer Quecksilberverbindung der β-Naphtoldisulfosäure R lässt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 143448) Alkalisalze der β-Naphtoldisulfosäure R auf Quecksilberchlorid in Gegenwart von Alkalicarbonat einwirken. 348 Th. β-naphtoldisulfosaures Natrium R werden mit 120 Th. Natriumcarbonat in 2000 Th. Wasser gelöst. Zu der lauwarmen Lösung werden 271 Th. Quecksilberchlorid, entweder als Pulver oder in wenig Wasser gelöst, unter Rühren zugesetzt. Es tritt zunächst klare Lösung ein und nach einiger Zeit scheidet sich die neue Quecksilberverbindung aus. Dieselbe wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Product enthält etwa 32 Proc. Quecksilber.

Zur Darstellung einer in Wasser löslichen Quecksilberverbindung der Zusammensetzung $ClHgOC_{10}H_6 . SO_3Na$ fügt dieselbe Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 143726) zu einer mit Sublimat versetzten Lösung des β_1 β_3-naphtolsulfosauren Natriums (Salz der Schäffer'schen Säure) Natriumcarbonat in berechneter Menge hinzu. 71 Th. Schäffersalz von 88 Proc. Trockengehalt werden mit 67,5 Th. Sublimat in 700 Th. Wasser gelöst. Zu dieser lauwarm gehaltenen Lösung lässt man eine Lösung von 14 Th. calcinirter Soda in 25 Th. Wasser unter Rühren rasch zulaufen. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Fällung wird abgepresst und aus 400 Th. Wasser umkrystallisirt. Das Quecksilberpräparat bildet ein farbloses, nur schwach sauer reagirendes Pulver, welches in heissem Wasser sehr leicht löslich ist und sich auch in kaltem Wasser reichlich löst. Die wässerige Lösung wird weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Natronlauge, noch durch Eiweisslösung gefällt; das Quecksilber ist also in dem Präparat in maskirter Form enthalten. Die neue Verbindung findet als Ersatz des Sublimats therapeutische Verwendung.

Das Verfahren zur Darstellung von Wismuthoxyjodidagaricinat von J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 138713) besteht darin, dass man 1. auf einfach-basisch agaricinsaures Wismuth die mono-

äquimoleculare Menge Jodwasserstoff in freiem Zustande oder in statu nascendi, 2. auf Wismuthoxyjodid in freiem Zustande oder in statu nascendi die monoäquimoleculare Menge von Agaricinsäure bez. Alkaliagaricinaten einwirken lässt. — Zu dem aus 48,4 Th. krystallisirten Wismuthnitrats und 33 Th. Agaricinsäure frisch bereiteten und abgepressten einfach-basisch agaricinsauren Wismuth lässt man unter Rühren 12,8 Th. Jodwasserstoff in wässeriger Lösung zufliessen und unterstützt die Reaction durch gelindes Erwärmen. Die weisse Farbe des agaricinsauren Wismuths geht hierbei über Braun in Grau über. Das Product wird alsdann abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. — Das aus 48,4 Th. krystallisirten Wismuthnitrats in bekannter Weise bereitete und entsprechend ausgewaschene Wismuthoxyjodid wird in noch feuchtem Zustande mit 33 Th. krystallwasserhaltiger Agaricinsäure vermischt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaction, wenn auch langsam, vor sich; durch Digeriren auf dem Dampfbade wird sie in wenigen Stunden zu Ende geführt, die ziegelrothe Farbe des Gemisches geht zunächst in Hell-Chokoladenbraun, dann in Grau über. Sobald das Product eine gleichmässige hellgraue Farbe angenommen hat, wird es nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. — Anstatt in offenem Gefäss kann die Digestion auch in einem geeigneten geschlossenen Apparate geschehen. — Die Darstellung des Wismuthoxyjodidagaricinats kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man Wismuthoxyjodid im Augenblick seiner Entstehung auf Agaricinsäure bez. deren Alkalisalze oder dass man Jodwasserstoff im Augenblick seiner Entstehung aus Jodsalzen auf einfach-basisch agaricinsaures Wismuth einwirken lässt. — Oder die Lösung von 48,4 Th. krystallisirtem Wismuthnitrat und 22,5 Th. Natriumacetat in 17 Th. Essigsäure lässt man unter tüchtigem Rühren in eine wässerige Lösung von 16,6 Th. Jodkalium und 34,6 Th. neutralem agaricinsaurem Natrium einfliessen und unterstützt die Reaction durch gelindes Erwärmen. Sobald die Masse die hellgraue Färbung angenommen hat, wird sie nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. — Das Wismuthoxyjodidagaricinat ist ein hellgraues amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch Wasser nur langsam zersetzt, rascher beim Erwärmen; verdünnte Säuren und Alkalien zersetzen es leicht. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sich unter starkem Schäumen Joddämpfe. — Das Wismuthoxyjodidagaricinat vereinigt antihydrotische mit adstringirender und antiseptischer Wirkung und eignet sich in Folge dessen zur gleichzeitigen Behandlung der Nachtschweisse und der Magen- und Darmaffectionen der Phtisiker.

Das Verfahren zur Darstellung neutral löslicher Silberverbindungen der Gelatosen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 141 967) besteht darin, dass man Lösungen von Gelatosen neutralisirt und mit Silbernitratlösung versetzt, sodann die Lösungen zur Trockne bringt oder durch Zusatz von

Alkohol oder Aceton die Silberverbindungen fällt. 100 g Gelatose, aus gereinigtem Leim durch Erhitzen mit gespanntem Wasserdampf von 150° erhalten, werden in 40 g Wasser auf dem Wasserbad gelöst und durch 1,1 g Natronhydrat in 3 cc Wasser schwach alkalisch gemacht, so dass Lakmuspapier schwach, aber deutlich blau gefärbt wird. Dann vermischt man mit 45 g Silbernitrat in 25 cc Wasser. Die Mischung wird im Vacuum zur Trockne gebracht und enthält 19,5 Proc. Silber. — 100 g Semiglutin werden in 50 g Wasser auf dem Wasserbad gelöst und nach dem Neutralisiren durch 0,75 g Natronhydrat in Wasser mit 15 g Silbernitrat in 10 cc Wasser vermischt. Die im Vacuum zur Trockne gebrachte Mischung stellt ein Pulver dar mit einem Silbergehalt von 8,5 Proc. — Gelatine wird in der üblichen Weise mit Pepsin-Salzsäure verdaut, dann wird das Product mit frisch gefälltem Bleioxyd gekocht, entbleit und nach dem Dialysiren eingedampft. 100 g dieses Products, wie vorhin weiter verarbeitet, geben ein Silbersalz mit 8,5 Proc. Silber. — Formaldehydgelatine wird durch Kochen mit Sodalösung (1 : 10000) in Gelatose übergeführt. 100 g dieses Products werden in 40 cc Wasser gelöst, durch 0,12 g Natronhydrat neutralisirt und mit einer concentrirten Lösung von 25 g Silbernitrat vermischt. Das zur Trockne gebrachte Gemisch enthält 12 Proc. Silber. — Die so hergestellten Silbersalze bilden gelbweisse Pulver, die sich in Wasser mit neutraler Reaction lösen. 50proc. wässerige Lösungen sind noch leicht herstellbar. Silberreagentien, wie verdünnte Salzsäure, Kochsalzlösung, Schwefelwasserstoff, geben mit den Lösungen der neuen Silbersalze keine Niederschläge. Hexamethylentetraminlösung gibt einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst. Die Lösung lässt sich zu einem leicht löslichen Pulver eindampfen. Auch mit Harnstoff, Piperazin u. dgl. lassen sich durch Eindampfen der Lösungen der beiden Bestandtheile leicht lösliche Doppelverbindungen herstellen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 146 792) wurde beobachtet, dass man solche Silberpräparate auch erhält, wenn man an Stelle des Silbernitrats andere Silberverbindungen, wie z. B. milchsaures Silber, Succinimidsilber, Silberoxyd, verwendet. Bei Verwendung von Silbersalzen, die unlöslich oder schwer löslich sind, werden diese in feiner Vertheilung in die conc. erwärmte Gelatoselösung eingetragen und zur Lösung gebracht. 100 g Gelatose, erhalten aus Glutin durch Erhitzen mit der 50fachen Menge Wasser, werden in 40 g Wasser gelöst und durch Zugabe von 0,9 g Natronhydrat in 3 cc Wasser neutralisirt. In die warme Lösung werden 20 g milchsaures Silber, fein gepulvert, eingetragen und durch Rühren gelöst. Die im Vacuum eingedampfte Lösung hinterlässt eine leicht pulverisirbare Masse mit einem Silbergehalt von 9,2 Proc. — Eine Lösung von 100 g Semiglutin in 40 g Wasser wird durch 0,6 g Natronhydrat neutralisirt. In diese Lösung werden unter schwachem Erwärmen 30 g Succinimidsilber eingetragen, die allmählich in Lösung gehen. Das isolirte Product bildet ein gelbweisses Pulver und hat einen Silbergehalt von 12,8 Proc.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 146 793) werden 100 g Semiglutin in 50 g Wasser auf dem Wasserbade gelöst; in die warme Lösung werden 15 g Silbernitrat in 10 cc Wasser eingetragen. Dann wird durch Zugabe von 0,75 g Natronhydrat in Wasser neutralisirt und das Product im Vacuum zur Trockne gebracht. Es hat einen Silbergehalt von 8,5 Proc. — 100 g Gelatose, erhalten aus beliebigem, gereinigtem Glutin durch Erhitzen mit gespanntem Wasserdampf bei 150°, werden in 40 g Wasser gelöst. In die warme Lösung werden 20 g milchsaures Silber eingetragen und durch Rühren gelöst; dann wird durch Zugabe von 0,9 Natronhydrat in 3 cc Wasser neutralisirt und das Product isolirt. Der Silbergehalt beträgt 9,2 Proc.

Das Verfahren zum Löslichmachen von Kresol in Wasser der Actiengesellschaft für Theer- und Erdölindustrie (D. R. P. Nr. 128 880) besteht darin, dass man Kresol mit den Salzen der Sulfosäuren des reinen oder rohen Phenanthrens mischt.

Ichthiolrohöl, durch sehr einfache Destillation bituminöser Schiefer erhalten, bespricht F. Lüdy (Chemzg. 1903, 984).

Lysol und Lykresol. F. Seyd (Apoth. 1903, 345) wendet sich scharf gegen Arnold.

Die Schlafmittel und ihre physiologische Wirkung bespricht G. Fuchs (Chem. Ind. 1903, 80). — Veronal wird von Lilienfeld (Berl. klin. Wochen. 1903, 474) als Schlafmittel empfohlen. — Nach K. Mendel (D. med. Wochen. 1903, 608) zeigt Veronal ganz besonders gute Schlafwirkung bei allen mit Depression einhergehenden Erkrankungen, wirkt bei Erregungszuständen meist, aber nicht immer, schlaferregend, fast ausnahmslos aber beruhigend; diese sedative Wirkung hält meist auch noch am folgenden Tage an. Als Antineuralgicum ist Veronal machtlos. Der Schlaf trat meist 1/4 oder 1/2 Std. nach Einnahme auf, war dem physiologischen Schlafe sehr ähnlich und dauerte nach 0,5 g Veronal durchschnittlich 5 bis 7 Stdn.

Zur Herstellung eines inneren Desinfectionsmittels werden nach K. Spengler (D. R. P. Nr. 140 028 u. 141 378) der Formaldehydlösung Zellkernsäuren, Salicylaldehyd u. dgl. zugesetzt: z. B. 0,05 Th. Nucleïnsäure, 0,1 Th. Ameisensäure, 0,3 Th. Milchsäure, 0,1 Th. Salicylaldehyd zu 1,0 Th. Formalin.

Die Vorrichtung zur Erzeugung von zur Desinfection dienenden Dämpfen von E. Fournier (D. R. P. Nr. 138 481 u. 138 508) ist so eingerichtet, dass durch eine einzige Druckquelle gleichzeitig die Speisung unter Druck, sowie die Regulirung sowohl des Verdampfers als auch der Heizvorrichtung ausgeführt wird, welch letztere mittels stark heizender Flammen die Anfangsheizung der zu desinficirenden Räume und die Heizung des Verdampfers für die zur Desinfection dienenden Flüssigkeiten bewirkt.

Desinfection mittels Formaldehyds. Nach E. Fournier (D. R. P. Nr. 145 919) ist das Verfahren zur Desinfection von Räumen, Kleidungsstücken, Bettzeug u. s. w. mittels Formaldehyds da-

durch gekennzeichnet, dass zur Erzielung der grössten Durchdringbarkeit der absorbirenden Oberflächen diese zunächst mit ammoniakhaltigen Dämpfen befeuchtet und durchtränkt und hierauf mittels eines Ueberschusses von event. noch Aceton enthaltenden Formaldehyddämpfen behandelt werden.

Zur Herstellung eines Desinfectionsmittels aus Kaliseife und Formaldehyd wird nach der Angabe der Ges. Lysoform (D. R. P. Nr. 141 744) Kaliseife mit Hilfe von Wasser und Formaldehyd verflüssigt. Dies kann in der Weise geschehen, dass man Kaliseife mit Wasser zu einer salbenartigen Masse verrührt und in diese Formaldehyd bis zur Verflüssigung der Masse einleitet, oder dass man dem Wasser schon vor seiner Mischung mit der Seife die zur Verflüssigung nöthige Menge Formaldehyd zusetzt.

Erhaltung der Heilwirkung von Pflanzensäften. Nach M. Ritter (D. R. P. Nr. 134 384) wurde gefunden, dass die Wirkungsfähigkeit medicinischer Pflanzensäfte beliebig lange erhalten bleibt, wenn man ihnen Lichtträger zusetzt. Solche Träger sind die Schwefelverbindungen des Baryums, Strontiums, Calciums, der Magnesia, des Mangans, des Wismuths, Pflanzenasche, Pflanzenkörner in Pulverform. Zur Erhöhung der Wirkung wird das Gemisch mit Sonnenlicht oder anderen Lichtarten bestrahlt (?).

Herstellung eines Heilserums gegen Malaria, Rinderpest und Lungenseuche nach O. Bracke (D. R. P. Nr. 141 888 u. 142 158).

Ausführungsbestimmungen zum Süssstoffgesetze vom 7. Juli 1902.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung am 5. März beschlossen, die nachstehend abgedruckten Ausführungsbestimmungen zum Süssstoffgesetze vom 7. Juli 1902 zu genehmigen.

§ 1. Die Durchführung der Vorschriften des Süssstoffgesetzes wird in den einzelnen Bundesstaaten denjenigen Behörden und Beamten übertragen, denen die Verwaltung der Zölle und indirecten Steuern obliegt. Auch sind die Behörden und Beamten der Lebensmittelpolizei verpflichtet, bei der allgemeinen Ueberwachung des Verkehrs mit Nahrungs- und Genussmitteln darüber zu wachen, dass eine unzulässige Verwendung von Süssstoff nicht stattfindet.

Die Reichsbevollmächtigten für Zölle und Steuern und die Stationscontroleure haben in Bezug auf die Ausführung des Süsstoffgesetzes dieselben Rechte und Pflichten, welche ihnen bezüglich der Verwaltung der Zölle und Verbrauchssteuern beigelegt sind.

Der Reichskanzler ist ermächtigt, im Einvernehmen mit den betheiligten Bundesregierungen auch andere Behörden und Beamte zur Durchführung des Gesetzes heranzuziehen.

Zu § 3 des Gesetzes. § 2. Zur Herstellung von Süssstoff wird unter Vorbehalt des jederzeitigen Widerrufs die Saccharinfabrik, Actiengesellschaft, vorm. Fahlberg, List & Co. in Salbke-Westerhüsen ermächtigt.

Als Süssstoff im Sinne dieser und der nachfolgenden Bestimmungen gelten auch diejenigen süssstoffhaltigen Zubereitungen, welche nicht unmittelbar zum Genusse bestimmt sind, sondern nur als Mittel zur Süssung von Nahrungs- und Genussmitteln dienen.

Der Geschäftsbetrieb der Fabrik (Abs. 1) steht unter amtlicher Ueberwachung, auch unterliegen sämmtliche Geschäftsbücher, die über den Bezug und die Ver-

wendung der Rohstoffe, die Herstellung und Verwerthung der Zwischenerzeugnisse und Rückstände und die Fertigstellung, den Verbleib und den Verkaufspreis des Süssstoffs in seinen verschiedenen Formen Aufschluss geben, der Prüfung durch die Oberbeamten der Steuerverwaltung. Diese Beamten sind auch befugt, sich die Bestände an Rohstoffen, Zwischenerzeugnissen und fertigen Süssstoffen vorzeigen zu lassen und sie nöthigenfalls aufzunehmen. Die näheren Anordnungen hinsichtlich der Ueberwachung der Fabrik trifft die Steuerdirectivbehörde.

§ 3. Fertiger Süssstoff darf nur in bestimmten, von der Steuerbehörde zu genehmigenden und nach deren Anordnungen gegen Diebstahl u. s. w. zu sichernden Räumen aufbewahrt werden.

Ueber den Zu- und Abgang von Süssstoff in den genehmigten Aufbewahrungsräumen und den Verbleib der abgeschriebenen Mengen hat der Leiter der Fabrik für jedes Kalenderjahr ein Lagerbuch nach einem von der Directivbehörde vorzuschreibenden Muster zu führen. Die Eintragungen haben sofort nach der Fertigstellung und unmittelbar nach der Entnahme von Süssstoff zu erfolgen.

Am Schlusse jedes Jahres ist das Lagerbuch abzuschliessen und mit den zugehörigen Belegen (Bestellzetteln) der Bezirkssteuerstelle einzureichen, nachdem die Uebertragung des verbliebenen Bestandes in das neue Lagerbuch erfolgt ist.

§ 4. Bei dem Verkaufe des Süssstoffs seitens der Fabrik an inländische Abnehmer darf der Preis von 30 Mk. für 1 k raffinirtes Saccharin nicht überschritten werden. Der Reichskanzler wird ermächtigt, die Höchstpreise für die einzelnen in der Fabrik hergestellten Süssstoffarten unter Zugrundelegung des vorgenannten Einheitspreises festzusetzen.

§ 5. Die Ausfuhr von Süssstoff in das Ausland ist der Fabrik gestattet.

Der auszuführende Süssstoff ist in der Fabrik amtlich abzufertigen und bis zum Ausgang über die Zollgrenze unter Begleitscheinaufsicht und amtlichen Verschluss zu stellen.

Bei der Abfertigung des Süssstoffs sowie bei der Ausfertigung, Erledigung, Nachprüfung und Rücksendung der Begleitscheine finden die über das Begleitscheinwesen im Zollverkehr erlassenen Bestimmungen entsprechende Anwendung.

Bei Versendungen nach dem Auslande mit der Post kann mit Genehmigung der Directivbehörde von der Ausfertigung von Begleitscheinen und der Verschlussanlage abgesehen werden, sofern der abgefertigte Süssstoff bis zur Uebernahme der Sendungen durch die Post unter Steueraufsicht bleibt und durch Vereinbarung mit der Ortspostbehörde verhindert wird, dass der Absender ohne Zustimmung der Steuerbehörde die aufgegebenen Sendungen zurücknimmt oder ihren Bestimmungsort ändert.

Für die Versendung von Süssstoff im Verkehre mit den dem Zollgebiet angeschlossenen fremden Staaten und Gebietstheilen kann der Reichskanzler besondere Bestimmungen treffen.

Zu § 4 des Gesetzes. § 6. Im Inlande darf die Fabrik Süssstoff nur gegen Vorlegung des amtlichen Bezugsscheins (§ 7) und nur gegen vorschriftsmässig ausgestellte Bestellzettel (§ 8) abgeben.

Auf der Rückseite des dem Besteller zurückzugebenden Bezugsscheins hat die Fabrikleitung den Tag der Lieferung, sowie die Art und die Menge des gelieferten Süssstoffs einzutragen und diese Eintragung durch Beischrift von Ort und Bezeichnung der Fabrik und des Namens des Eintragenden zu bescheinigen.

Die Bestellzettel sind mit einem Vermerk über die Ausführung der Bestellung und mit der Nummer, unter der die Abschreibung des abgegebenen Süssstoffs im Lagerbuche (§ 3) erfolgt ist, zu versehen und bei diesem Buche aufzubewahren.

§ 7. Die Leiter von Apotheken sowie die im § 4 Abs. 2 des Gesetzes bezeichneten Personen haben, soweit sie Süssstoff beziehen wollen, die Ausstellung eines Bezugsscheins — für jedes Kalenderjahr besonders — bei der Steuerbehörde durch Vermittelung der Bezirkssteuerstelle zu beantragen. In den Anträgen der

im § 4 Abs. 2 des Gesetzes bezeichneten Personen ist der Verwendungszweck des Süssstoffs anzugeben.

Die Ausstellung der Bezugsscheine hat für die Leiter von Apotheken seitens der zuständigen Hauptzoll- oder Hauptsteuerämter nach Muster 1 zu erfolgen.

Die Ertheilung der Erlaubniss zum Bezug und zur Verwendung von Süssstoff an die im § 4 Abs. 2 des Gesetzes bezeichneten Personen bleibt der Directivbehörde vorbehalten. Sie erfolgt durch Ausstellung eines Bezugsscheins nach Muster 2.

In den Bezugsscheinen für die im § 4 Abs. 2 zu b des Gesetzes bezeichneten Gewerbetreibenden sind auch die Waaren, bei deren Herstellung der Süssstoff verwendet werden soll, genau zu bezeichnen.

Zur erstmaligen Ertheilung eines Bezugsscheins an die im § 4 Abs. 2 zu b des Gesetzes bezeichneten Gewerbetreibenden und bei einer Aenderung des Verwendungszwecks für den von diesen Gewerbetreibenden zu beziehenden Süssstoff (Herstellung anderer Waaren unter Verwendung von Süssstoff als der bisher erlaubten) bedarf die Directivbehörde der Zustimmung der obersten Landesfinanzbehörde und des Reichskanzlers.

Jedem Bezugsschein ist ein Muster zum Süssstoff-Bestellzettel (§ 8) beizufügen.

Widerrufene oder abgelaufene Bezugsscheine sind einzuziehen.

§ 8. Die Inhaber von Bezugsscheinen (§ 7) können ihren Bedarf an Süssstoff entweder unmittelbar aus der Süssstofffabrik (§ 2) oder aus einer inländischen Apotheke beziehen.

Die Bestellungen haben schriftlich mittels eines nach Muster 3 auszustellenden Bestellzettels zu erfolgen. Jeder Bestellung ist der Bezugsschein beizufügen.

§ 9. Als Kurort, dessen Besuchern der Genuss mit Zucker versüsster Lebensmittel ärztlicherseits untersagt zu werden pflegt, ist zur Zeit Neuenahr in der preussischen Rheinprovinz anzusehen.

Ob künftig noch andere Orte als Kurorte in diesem Sinne anzusehen sind, entscheidet die Landesregierung im Einvernehmen mit dem Reichskanzler.

Als Inhaber von Gast- und Speisewirthschaften im Sinne des § 4 Abs. 2 zu d des Gesetzes gelten auch die Wohnungsvermiether, welche ihre Miether ganz oder theilweise beköstigen. Die Abgabe von Süssstoff oder von Waaren, die unter Verwendung von Süssstoff hergestellt sind, seitens dieser Wirthschaftsinhaber an Personen innerhalb des Kurorts unterliegt im Allgemeinen keiner Beschränkung; die oberste Landesfinanzbehörde ist jedoch befugt, behufs Verhütung von Missbräuchen, insbesondere zur Sicherung der Einhaltung der Vorschrift im § 5 Abs. 3 des Gesetzes, Beschränkungen in der gedachten Beziehung eintreten zu lassen.

Zu § 5 des Gesetzes. § 10. Die Apotheken dürfen Süssstoff entweder gegen Vorlegung des amtlichen Bezugsscheins (§ 7) und vorschriftsmässig ausgestellte Bestellzettel (§ 8) oder gegen schriftliche, mit Ausstellungstag und Unterschrift versehene Anweisung eines Arztes, Zahnarztes oder Thierarztes abgeben.

Gegen eine ärztliche Anweisung dürfen nicht mehr als 50 g Süssstoff verabfolgt werden.

Süssstofftäfelchen von höchstens 110facher Süsskraft in Fabrikpackung (Glasröhrchen) von nicht mehr als 25 Stück mit zusammen nicht über 0,4 g Gehalt an reinem Süssstoffe dürfen auch ohne ärztliche Anweisung abgegeben werden.

Die vorgelegten Bezugsscheine sind, nachdem auf ihrer Rückseite der Tag der Abgabe sowie Art und Menge des abgegebenen Süssstoffs eingetragen und diese Eintragung durch Beischrift von Ort und Bezeichnung der abgebenden Apotheke und des Namens ihres Leiters bescheinigt worden ist, dem Besteller zurückzugeben.

Die Bestellzettel und die ärztlichen Anweisungen sind zurückzubehalten

und, geordnet nach dem Tage der Abgabe des Süssstoffs, dem Süssstoff-Ausgabebuche (§ 11) als Belege beizufügen.

§ 11. Ueber den Verbleib des Süssstoffs hat der Leiter der Apotheke ein besonderes Buch — Süssstoff-Ausgabebuch — für jedes Kalenderjahr zu führen. In dieses ist jede auf Bestellzettel abgegebene Süssstoffmenge sofort nach der Abgabe unter Angabe des Tages der Abgabe, des Empfängers und der Form und Menge des abgegebenen Süssstoffs einzeln einzutragen. Die Eintragung des sonst abgegebenen und des im Apothekenbetriebe verwendeten Süssstoffs kann monatlich im Gesammtbetrag erfolgen.

Den Oberbeamten der Steuerverwaltung sind der Bezugsschein, das Süssstoff-Ausgabebuch nebst Belegen sowie die Bestände an Süssstoff auf Verlangen vorzulegen.

Am Schlusse des Jahres sind die von den Lieferern des Süssstoffs auf dem abgelaufenen Bezugsscheine gemachten Anschreibungen und das Süssstoff-Ausgabebuch abzuschliessen, die nach dem Süssstoff-Ausgabebuch verwendete oder abgegebene Menge auf dem Bezugsschein abzusetzen und der verbliebene Bestand in dem neuen Bezugsscheine vorzutragen oder, falls auf einen solchen verzichtet ist, im Süssstoff-Ausgabebuche für das neue Jahr zu vermerken. Alsdann sind der abgelaufene Bezugsschein und das Süssstoff-Ausgabebuch mit den zugehörigen erledigten Bestellzetteln und ärztlichen Anweisungen der Bezirkssteuerstelle einzureichen.

§ 12. Den Apothekern ist es ferner gestattet, von Gewerbetreibenden, denen die Erlaubniss ertheilt ist, bestimmte Waaren unter Verwendung von Süssstoff herzustellen, derart zubereitete Waaren zum Wiederverkaufe zu beziehen. Soweit es sich hierbei um Nahrungs- oder Genussmittel handelt, ist beim Verkaufe die Vorschrift im § 16 Abs. 2 zu beachten.

§ 13. Auf Apotheken, in denen Waaren unter Verwendung von Süssstoff zum Verkaufe hergestellt werden, finden für die Herstellung und den Vertrieb dieser Waaren die Vorschriften des § 7 Abs. 3 bis 5 und der §§ 16, 17 Anwendung.

§ 14. Personen, welchen die Erlaubniss zur Verwendung von Süssstoff zu wissenschaftlichen Zwecken ertheilt ist, sowie staatliche Behörden und öffentliche Anstalten zur Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln sind von besonderen Anschreibungen über den Bezug und die Verwendung des Süssstoffs befreit. Sie sind jedoch verpflichtet, hierüber der Directivbehörde auf Verlangen Auskunft zu geben.

Am Schlusse des Jahres haben sie die von den Lieferern des Süssstoffs auf ihrem Bezugsscheine gemachten Anschreibungen abzuschliessen, die Menge des im Laufe des Jahres verwendeten Süssstoffs abzusetzen, den verbliebenen Bestand in dem neuen Bezugsscheine vorzutragen und alsdann den abgelaufenen Schein der Bezirkssteuerstelle einzusenden.

§ 15. Leiter von Kranken-, Kur-, Pflege- und ähnlichen Anstalten, welchen die Erlaubniss zur Verwendung von Süssstoff für die in der Anstalt befindlichen Personen ertheilt ist, dürfen Süssstoff oder unter Verwendung von Süssstoff hergestellte Nahrungs- oder Genussmittel nur innerhalb der Anstalt abgeben. Sie haben über den abgegebenen oder zur Herstellung von Nahrungs- oder Genussmitteln verwendeten Süssstoff monatlich Anschreibungen zu machen, welche mit dem ihnen ertheilten Bezugsscheine den Oberbeamten der Steuerverwaltung auf Verlangen zur Einsichtnahme vorzulegen sind.

Am Schlusse des Jahres sind diese Anschreibungen abzuschliessen, ihre Summe von der nach den Anschreibungen der Lieferer des Süssstoffs bezogenen Menge auf dem Bezugsschein abzusetzen und der verbliebene Süssstoffbestand in dem neuen Bezugsscheine vorzutragen.

Der abgelaufene Bezugsschein ist durch den Leiter der Anstalt mit einer Bescheinigung dahin zu versehen, dass die abgeschriebene Menge lediglich für die in der Anstalt befindlichen Personen verwendet worden ist, und sodann der Bezirkssteuerstelle einzureichen.

§ 16. Die im § 4 Abs. 2 zu b des Gesetzes benannten Gewerbetreibenden dürfen den bezogenen Süssstoff nur zur Herstellung der in dem amtlichen Bezugsscheine bezeichneten Waaren verwenden. Soweit es sich hierbei um Nahrungs- oder Genussmittel handelt, müssen diese Waaren in den Verkaufsräumen an besonderen Lagerstellen aufbewahrt werden, welche von den Lagerstellen für die ohne Verwendung von Süssstoff hergestellten Waaren getrennt und durch eine entsprechende Aufschrift gekennzeichnet sind.

Die unter Verwendung von Süssstoff hergestellten Nahrungs- oder Genussmittel dürfen zum Wiederverkaufe nur an Apotheken, im Uebrigen nur an solche Abnehmer, welche derart zubereitete Waaren ausdrücklich verlangen, und nur in äusseren Umhüllungen oder Gefässen abgegeben werden, welche an in die Augen fallender Stelle die deutliche, nicht verwischbare Inschrift

„Mit künstlichem Süssstoffe zubereitet. Wiederverkauf ausserhalb der Apotheken gesetzlich verboten“

tragen.

Die Ausfuhr der unter Verwendung von Süssstoff hergestellten Waaren unterliegt keiner Beschränkung.

§ 17. Der Geschäftsbetrieb der im § 4 Abs. 2 zu b des Gesetzes benannten Gewerbetreibenden untersteht der amtlichen Aufsicht, deren Umfang im einzelnen Falle von der Directivbehörde zu bestimmen ist. Den Oberbeamten der Steuerverwaltung sind auf Verlangen die Geschäftsbücher, soweit sie Angaben über den Bezug von Süssstoff und seine Verwendung sowie über die Herstellung und den Absatz der unter Verwendung von Süssstoff zubereiteten Waaren enthalten, zur Einsichtnahme vorzulegen und die Bestände an Süssstoff und an Waaren, die unter Verwendung von Süssstoff hergestellt sind, vorzuzeigen.

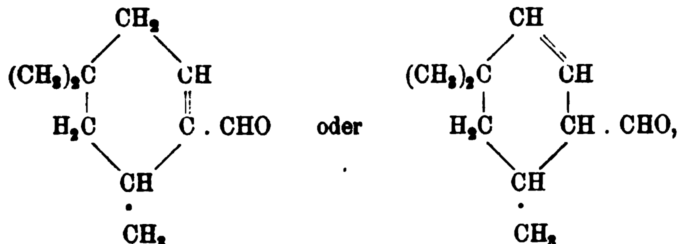
Nach Anleitung dieser Oberbeamten hat der Gewerbetreibende für jedes Kalenderjahr fortlaufende Anschreibungen über die bezogenen und verwendeten Süssstoffmengen und über die unter Verwendung von Süssstoff hergestellten Waaren zu führen.

Die Anschreibungen sind am Schlusse des Jahres abzuschliessen und mit dem abgelaufenen Bezugsscheine der Bezirkssteuerstelle einzureichen, nachdem die verbliebenen Bestände in den Anschreibungen für das neue Jahr vorgetragen sind.

§ 18. Der Reichskanzler ist ermächtigt, eine vorübergehende Erhöhung der gemäss § 4 festgestellten Höchstpreise für Süssstoff sowie in einzelnen Fällen die Einfuhr von Süssstoff aus dem Ausland unter Festsetzung der Bedingungen zuzulassen.

Aetherische Oele und Riechstoffe.

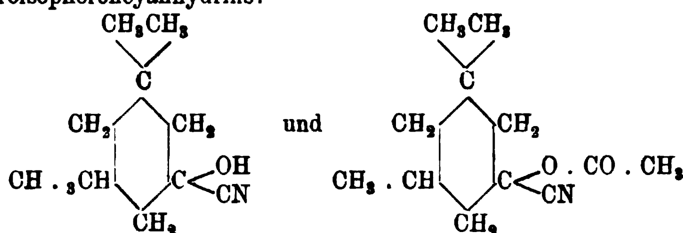
Das Verfahren zur Darstellung eines Cyclogeraniolenaldehyds von der Formel:



der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 141973) besteht darin, dass man das Calciumsalz der gemäss

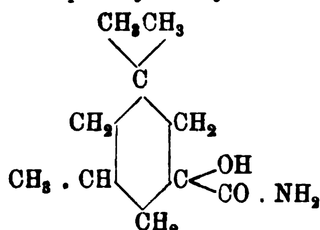
Pat. 136873 (J. 1902, 134) darstellbaren Cyclogeraniolanoxycarbonsäure mit ameisensaurem Calcium der trockenen Destillation im Vacuum unterwirft. — Ein möglichst inniges Gemenge von äquimolecularen Mengen des Calciumsalzes der Cyclogeraniolanoxycarbonsäure mit ameisensaurem Calcium wird unter vermindertem Druck der trockenen Destillation unterworfen. Der sich in der Vorlage neben dem abgespaltenen Wasser ansammelnde Aldehyd wird von letzterem getrennt und nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat durch fractionirte Destillation gereinigt. Der Cyclogeraniolenaldehyd ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, das bei 101 bis 102° (17 mm) unzersetzt siedet. — Der Cyclogeraniolenaldehyd soll als Riechstoff oder als Vorproduct zur Darstellung von Riechstoffen Verwendung finden.

Cyclogeraniolencarbonsäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 141699). Zur Darstellung des Dihydroisophoroncyanhydrins und Acetyl-Dihydroisophoroncyanhydrins:

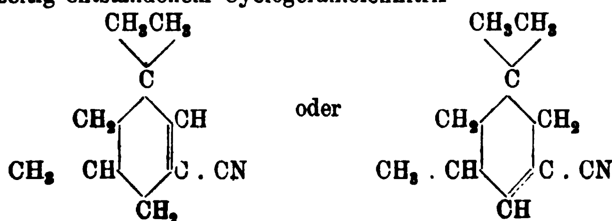


lässt man in eine Mischung von 150 Th. Dihydroisophoron, 1200 Th. Alkohol (96proc.) und 114 Th. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 150 Th. Wasser, unter Umrühren eine Lösung von 150 Th. Cyankalium (98proc.) in 400 Th. Wasser langsam einfliessen. Die Lösung erwärmt sich dabei schwach und scheidet schwefelsaures Kali aus. Nach 24stündigem Stehen wird die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und nach dem Absaugen des schwefelsauren Kalis der Alkohol im Vacuum abdestillirt. Das ölige Cyanhydrin wird nunmehr von der unteren wässerigen Schicht getrennt, letztere mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherauszug, vereinigt mit dem Cyanhydrin, über wasserfreiem schwefelsaurem Natron getrocknet. Das Dihydroisophoroncyanhydrin bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum als dickes lichtgelbes Oel zurück, das beim Destilliren im Vacuum wieder in Dihydroisophoron und Cyanwasserstoff zerfällt. — Zur Ueberführung in die Acetylverbindung wird 1 Th. des Cyanhydrins mit 3 Th. Essigsäureanhydrid 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht und das Acetyl-Cyanhydrin alsdann durch fractionirte Destillation im Vacuum von der Essigsäure und überschüssigem Essigsäureanhydrid getrennt. — Acetyl-Dihydroisophoroncyanhydrin ist ein farbloses, dickliches, bei 146° (17 mm) unzersetzt siedendes Oel. In concentrirtem Zustande ist es fast geruchlos; stark verdünnt riecht es schwach nach Veilchen. Es ist in Wasser unlöslich und mischt sich mit Alkohol,

Aether und Benzol in jedem Verhältniss. — Zur Darstellung von cis- und trans-Dihydroisophoryl-oxy-carbonsäureamid:

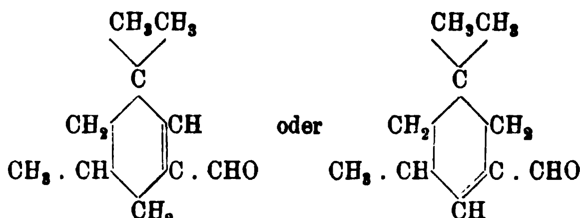


lässt man 80 Th. Acetyldihydroisophoroncyanhydrin in 330 Th. mit Eis gekühlte concentrirte Schwefelsäure unter Rühren eintropfen, giesst die dicke gelbe Lösung auf Eis und fügt nach und nach 780 Th. 37proc. Natronlauge hinzu. Die anfänglich schmierig ausfallende Verbindung wird hierbei fest und krystallinisch. Nach mehrstündigem Stehen wird der Krystallbrei abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene, nahezu farblose Krystallpulver besteht aus cis- und trans-Dihydroisophoryl-oxycarbonsäureamid. Beim Behandeln desselben mit Aether geht das cis-Amid in Lösung, trans-Amid bleibt ungelöst zurück. — Cis-Dihydroisophoryl-oxy-carbonsäureamid krystallisirt aus heissem Benzol in seideglänzenden Nadeln, die bei 128 bis 129° schmelzen und bei 190° (15 mm) unzersetzt destilliren. Trans-Dihydroisophoryl-oxy-carbonsäureamid krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Prismen oder Blättchen, die bei 196° schmelzen und bei 210° (38 mm) unzersetzt destilliren. — Zur Darstellung des Cyclogeraniolencarbonsäureamids eignet sich das trans-Dihydroisophoryl-oxy-carbonsäureamid besser als die cis-Verbindung, da die Trennung des ersteren von etwas mit überdestillirtem cis-Oxyamid sich viel leichter bewerkstelligen lässt als die Trennung des cis-Oxyamids von beigemengter trans-Verbindung. 100 Th. trans-Dihydroisophoryl-oxy-carbonsäureamid vom Schmelzp. 196°, mit 2 Th. Kaliumbisulfat innig verrieben, werden im Oelbade der Destillation im Vacuum unterworfen. Unter lebhafter Wasserabspaltung geht die ganze Menge bei 170 bis 175° (14 mm) als farbloses, beim Erkalten schön krystallinisch erstarrendes Oel über. Zur Reinigung wird das Destillat in Aether gelöst, von einer kleinen Menge unveränderten trans-Oxyamids abfiltrirt und das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Cyclogeraniolencarbonsäureamid von etwas gleichzeitig entstandenem Cyclogeraniolennitril



durch fractionirte Destillation im Vacuum getrennt. Cyclogeraniolencarbonsäureamid krystallisirt aus heissem Benzol in glänzenden Nadeln, die unzersetzt bei 168° (11 mm) sieden. Cyclogeraniolennitril ist ein farbloses, pfeffermünzartig riechendes Oel, das unter 14 mm Druck bei 117°, unter Atmosphärendruck bei 220 bis 221° unzersetzt siedet. — Cyclogeraniolencarbonsäureamid wird schon durch Kochen mit verdünntem wässerigem Alkali, leichter aber beim Kochen mit concentrirtem alkoholischem Kali verseift. Die Verseifung ist beendet, sobald eine Probe der Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt wird. Die Lösung wird alsdann mit Wasser verdünnt und der Alkohol im Wasserdampfstrom abdestillirt. Aus der rückbleibenden erkalteten Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Cyclogeraniolencarbonsäure als graues Krystallpulver, das abgesaugt, gewaschen, getrocknet und behufs Reinigung im Vacuum destillirt wird. Die Cyclogeraniolencarbonsäure krystallisirt aus heissem Benzol in glänzenden Prismen und Nadeln, die gegen 140° schmelzen und bei 154° (16 mm) unzersetzt destilliren. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich. Ihre Lösung in Soda wird durch Permanganat augenblicklich entfärbt. Die Cyclogeraniolencarbonsäure soll zur Darstellung von Riechstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung eines Cyclogeraniolenaldehyds von der Formel:



der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 142 139) besteht darin, dass man das Calciumsalz der Cyclogeraniolencarbonsäure mit der äquimolecularen Menge Calciumformiat im luftverdünnten Raume der trockenen Destillation unterwirft. Ein inniges Gemisch von 13 Th. cyclogeraniolencarbonsaurem Calcium und 4,5 Th. ameisensaurem Calcium wird in Röhren im Vacuum, unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes, der Destillation unterworfen, so dass man mit dem Erhitzen auf die Reactionstemperatur von hinten nach vorn sehr langsam fortschreitet und den übrigen Theil der Röhren nur so schwach erwärmt, dass in demselben Aldehyd sich nicht verdichtet. Bei vorsichtig geleiteter Operation destillirt der Cyclogeraniolenaldehyd als nahezu farbloses Oel in die mit den Röhren in geeigneter Weise verbundenen, mit Eis gekühlten Vorlagen. Die Ausbeute an Rohaldehyd beträgt etwa 90 Proc. der berechneten Menge. Zur Reinigung des so gewonnenen Aldehyds genügt eine einmalige Destillation desselben im Vacuum. — Der Cyclogeraniolen-

aldehyd ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel von stechendem Geruch, das unter 10 mm Druck bei 87 bis 88° unversetzt siedet und an der Luft sich schnell zu krystallinischer Cyclogeraniolencarbonsäure oxydirt. — Der Cyclogeraniolenaldehyd soll als Vorproduct für die Darstellung von Riechstoffen Verwendung finden.

Zur Darstellung von Cyclogeraniol aus Geraniol unterwirft man nach Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 138141) die Ester des Geraniols der Einwirkung concentrirter Säuren und spaltet aus den cyclischen Reactionsproducten das Cyclogeraniol ab. 100 Th. Geranylacetat werden bei einer unter 0° liegenden Temperatur in 300 Th. Phosphorsäure (spec. Gew. 1,7 bis 1,75) einlaufen gelassen; die Masse wird dann kurze Zeit auf etwa 50° erwärmt und in Wasser gegossen. Das Product wird auf bekannte Weise isolirt und durch Uebertreiben mit Wasserdampf und fractionirte Destillation gereinigt. Man kann indessen auch das von den Harzen befreite Rohproduct direct weiter verarbeiten. Oder man trägt das aus je 100 Th. Geraniol und 100 Th. Essigsäureanhydrid durch kurzes Kochen erhaltene Rohproduct direct unter guter Kühlung in 300 Th. Phosphorsäure ein und verfährt wie oben angegeben. — Statt des Essigesters kann man mit gleichem Erfolge auch andere Ester des Geraniols verwenden, wie Buttersäureester Isovaleriansäureester, Benzoësäureester u. dgl. Man stellt dieselben auf bekannte Art durch Einwirkung der Chloride oder Anhydride der Säuren auf Geraniol dar, oder auch mit den Säuren unter Zuhilfenahme von Mineralsäuren. Die Ester werden mit Sodalösung gewaschen, dann getrocknet und ohne weitere Reinigung in die concentrirte Säure eingetragen. Die invertirten Ester bedürfen ebenfalls keiner weiteren Reinigung, sondern können direct verseift werden. Statt der Phosphorsäure kann man auch eine Schwefelsäure verschiedener Concentration verwenden (z. B. von 60 bis 98 Proc.). — Der erhaltene Ester des Cyclogeraniols wird (z. B. durch Erwärmen mit etwas überschüssiger Alkalilauge in verdünnt alkoholischer Lösung) verseift und der dadurch zu gewinnende Alkohol auf bekannte Weise, z. B. durch Ueberführung in einen sauren oder schwerflüchtigen Ester, Reinigung desselben und Verseifung von Unreinigkeiten befreit. — Das reine Cyclogeraniol siedet etwa bei 95 bis 100° (corr.) unter 12 mm Druck, hat ein spec. Gew. von 0,935 bis 0,995 bei 20° Refraction nd = etwa 1,48. Das Cyclogeraniol soll unter Anderem auch zur Darstellung seiner technisch verwendbaren Ester dienen. — Die Ester des Cyclogeraniols besitzen einen sehr angenehmen Geruch, welcher von dem der Geraniolester deutlich verschieden ist. Die Ester des Cyclogeraniols können zwar auch direct durch Umlagerung der Ester des Geraniols nach dem Verfahren des Pat. 75062 dargestellt und durch fractionirte Destillation gereinigt werden; jedoch sind die auf dem Umwege über das reine Cyclogeraniol dargestellten Ester reiner und daher feiner im Geruch. — Das Cyclogeraniol dient ferner auch zur Darstellung von Cyclocitral. Letztere erfolgt nach bekannten Verfahren, z. B. durch Oxydation mit Chromsäure

und Schwefelsäure u. s. w. Aus dem mit Phosphorsäure dargestellten Cyclogeraniol erhält man dabei fast reines α-Cyclocitral, während das aus mit Schwefelsäure gewonnenem Cyclogeraniol zu erhaltende Cyclocitral neben α-Cyclocitral (Semicarbazon Fp. 204°) mehr oder weniger auch β-Cyclocitral enthält.

Das Verfahren zur Darstellung von α-Cyclocitral aus Gemischen von α-Cyclocitral und β-Cyclocitral von Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 139 958) besteht darin, dass man Oxydationsmittel oder Condensationsmittel auf die Gemische so zur Einwirkung bringt, dass im Wesentlichen nur β-Cyclocitral zur Umsetzung gelangt und alsdann die Reductionsproducte von dem unveränderten α-Cyclocitral abtrennt. — Rohes Cyclocitral wird mit einer Sodalösung oder verdünnten Natronlauge in einem offenen Gefäss unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen. Dabei oxydirt sich zuerst das β-Cyclocitral zu der β-Cyclogeraniumsäure. Sobald der eigentliche kümmelartige Geruch dieses Aldehydes verschwunden ist, destillirt man das zurückbleibende Oel zunächst mit Wasserdampf und sodann im Vacuum, indem man die unter 20 mm Druck zwischen 90 und 95° übergehenden Theile als α-Cyclocitral auffängt. Aus der alkalischen Lösung setzt man die β Cyclogeraniumsäure in Freiheit. — Auch andere, in ungenügender Menge angewendete Oxydationsmittel, wie Chromsäure u. s. w., erfüllen den gleichen Zweck. — 30 Th. rohes Cyclocitral und 20 Th. Aceton werden mit einer Lösung von 0,5 Th. Natrium in wenig Alkohol versetzt und so lange bei einer unter 0° liegenden Temperatur stehen lassen, bis der Geruch des β-Cyclocitrals annähernd verschwunden ist. Alsdann säuert man mit Weinsäure an, treibt mit einem schwachen Dampfstrom die leicht flüchtigen Bestandtheile der Masse ab und isolirt aus dem Destillat das unveränderte α-Cyclocitral durch fractionirte Destillation im Vacuum. Ebenso wird das β-Jonon durch fractionirte Destillation gereinigt. — Hierbei kann man mit gleichem Erfolge das Aceton durch andere Ketone (substituirte oder homologe Ketone) und das Natriumäthylat durch andere alkalische Mittel ersetzen. — Auch bei der Bildung der Condensationsproducte des Cyclocitrals mit substituirten Ammoniaken werden bei ungenügender Einwirkungsdauer sowie bei einem Ueberschuss an Cyclocitral in erster Linie die Condensationsproducte des β-Cyclocitrals erhalten.

Verfahren zur Gewinnung von α-Cyclocitral und β-Cyclocitral aus dem Gemisch der beiden Isomeren von Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 139 957) besteht darin, dass die aus dem Rohproducte oder seinen einzelnen Fractionen zu erhaltenden Gemische von Derivaten beider Aldehyde, aus welchen diese abzuspalten sind, einer fractionirten Spaltung unterworfen werden. — Das Condensationsproduct des rohen Cyclocitrals mit Semicarbazid wird durch Ausziehen mit leicht siedendem Ligroin oder durch Behandeln mit Wasserdampf von Verunreinigungen befreit, dann nach Zusatz einer gleichen Menge Phtalsäureanhydrid oder einer anderen schwach wirkenden Säure

mit Wasserdampf destillirt. Hierbei wird zunächst das β-Cyclocitralsemicarbazon gespalten und das β-Cyclocitral mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Aus dem im Rückstande bleibenden α-Cyclocitralsemicarbazon, welches schwerer zersetzlich ist, wird sodann mit Hilfe einer stärkeren organischen Säure oder einer verdünnten Mineralsäure auf bekannte Weise das α-Cyclocitral ausgeschieden. — Mit dem gleichen Erfolge wie das Semicarbazon kann man auch andere spaltbare Condensationsproducte des Cyclocitrals verwenden, z. B. das in dem Pat. 123 747 beschriebene Condensationsproduct mit Anilin. Auch dieses spaltet bei der Behandlung mit schwächeren Säuren, z. B. Oxalsäure, oder auch mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure zuerst das β-Cyclocitral ab. Man verfährt dabei am besten derart, dass man das Cyclocitralidenanilin mit der Säure im Dampfstrom destillirt. Sobald die Abspaltung von β-Cyclocitral aufhört oder nur noch in geringem Maasse erfolgt, unterbricht man die Operation. Das zurückbleibende, noch nicht zersetzte Condensationsproduct besteht zum grössten Theil aus α-Cyclocitralidenanilin. Dasselbe wird durch mehrtägiges Digeriren mit einem Ueberschuss an Schwefelsäure oder Phosphorsäure u. s. w. oder durch Kochen der mit Säure versetzten alkoholischen Lösung zerlegt. — Das α-Cyclocitral zeigt folgende Eigenschaften: Schmelzp. 90 bis 95° (Hg i. Dampf) bei 20 mm, spec. Gew. 0,925 bis 0,930. Semicarbazon Fp. 204 bis 206°.

Darstellung von Jonon aus Cyclocitral und Aceton. Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 139 959) geben eine weitere Ausbildung des durch Pat. 116 637 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Jonon aus Cyclocitral und Aceton, darin bestehend, dass man unter Verwendung eines ganz oder im Wesentlichen aus α-Cyclocitral bestehenden Cyclocitrals die Einwirkung der alkalischen Agentien derart steigert, dass man ein ganz oder in der Hauptsache aus α-Jonon bestehendes Jonon in guter Ausbeute erhält. 50 Th. α-Cyclocitral, 100 Th. Aceton und 10 Th. Baryumoxyd werden 40 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Oel mit Wasser ausgefällt und das Jonon durch Fractioniren im Vacuum oder auf sonst bekannte Weise gereinigt. Oder: 50 Th. α-Cyclocitral und 50 Th. Aceton werden mit einer Lösung von 1 Th. Natrium in 50 Th. Alkohol 12 Stunden bei Zimmertemperatur und dann noch 5 Stunden bei Wasserbadtemperatur stehen lassen, worauf das Jonon wie oben isolirt wird.

Darstellung von β-Jonon. Eine besondere Ausführungsform des Pat. 73 089 ist nach Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 138 100) dadurch gekennzeichnet, dass man die Inversion des Pseudo-Jonons mit concentrirter (70- bis 100proc.) Schwefelsäure in der Kälte ausführt, zu dem Zwecke, ein ganz oder im Wesentlichen aus β-Jonon bestehendes Jonon zu erhalten. — In 3 bis 4 Th. gut mit Kältemischung gekühlte hochprocentige Schwefelsäure lässt man unter gutem Rühren so langsam 1 Th. Pseudo-Jonon oder Jonon eintropfen, dass die Temperatur der Mischung möglichst unter 0° bleibt. Man lässt die Mischung

noch 5 Minuten bei niederer Temperatur stehen und giesst sie dann in etwa 50 Th. Wasser. Das mit Hilfe eines Extractionsmittels isolirte Oel wird mit Wasserdampf übergetrieben und der fractionirten Destillation unterworfen. Die unter 18 mm Druck zwischen 135 und 145° (uncorr.) übergehenden Antheile werden als rohes β-Jonon (Iso-Jonon) gesammelt. Zur weiteren Reinigung des β-Jonons (Iso-Jonons) löst man das so erhaltene Product in Alkohol und fügt eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte wässerige Lösung von etwas mehr als der äquivalenten Menge Semicarbazidchlorhydrat hinzu. Nach kurzer Zeit krystallisirt das nach der Formel $C_{13}H_{20}N . NH . CO . NH_2$ zusammengesetzte Semicarbazon des β-Jonons aus, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von dem leichter löslichen und schwieriger krystallisirenden Semicarbazon des β-Jonons getrennt wird. Sollte die Abscheidung des Semicarbazons aus Alkohol in Folge grösseren Gehaltes an α-Jonon-Semicarbazon Schwierigkeiten bereiten, so kann man das Semicarbazon zuerst aus Ligroin und dann erst aus Alkohol krystallisiren. — Das β-Jonon-Semicarbazon wird durch Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure in Semicarbazidsulfat und β-Jonon (Iso-Jonon) zerlegt und das letztere in bekannter Weise isolirt.

Zur Darstellung von jononhaltigen Veilchenriechstoffen wird nach Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 138939) das aus citralhaltigen Oelen, z. B. Lemongrasöl, zu erhaltende rohe Pseudo-Jonon mit Natriumbisulfitlösung so lange gekocht, bis das rohe, mit Wasserdämpfen übergetriebene Reactionsproduct ein spec. Gewicht von 0,940 bis 0,950 zeigt. — 5 k Lemongrasöl, 10 k Alkohol, 6 k Aceton und 10 *l* concentrirte Chlorkalklösung (welche das zur Condensation nöthige alkalische Agens durch Abscheidung fein vertheilten Kalkhydrates liefert) werden 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann überflüssige Mengen Alkohol, Aceton u. s. w. bei 80 bis 90° abdestillirt und das aus dem Rückstande isolirte Oel mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Man entfernt dabei etwa 500 g Vorlauf und erhält etwa 3,5 k rohes Pseudo-Jonon. Letzteres wird nun mit einer Lösung von 7 k Mononatriumsulfat in 36 *l* Wasser (welche einer etwa 7proc. Schwefelsäure entspricht, da das Mononatriumsulfat in wässeriger Lösung in Schwefelsäure und Natriumsulfat zerfällt) so lange unter Umrühren gekocht, bis die Umlagerung vollendet ist, wozu gegen 100 Stunden erforderlich sind. Man erhält bei diesem Verhältniss 1,5 bis 1,75 k künstliches Veilchenöl (rohes Jonon). — Dieses rohe Jonon kann durch fractionirte Destillation gereinigt werden, wobei man die unter 12 mm Druck zwischen 125 und 140° siedenden Antheile auffängt oder indem man es einer der für das Jonon bekannten Reinigungsmethoden unterwirft.

Das Verfahren zur Herstellung eines Pseudo-Jononhydrats von P. Coulin (D. R. P. Nr. 143724) ist dadurch gekennzeichnet, dass man auf Pseudo-Jonon in der Kälte concentrirte Säuren in

einer Menge einwirken lässt, welche geringer als die zur Darstellung von Jonon erforderliche Säuremenge ist. — Man lässt tropfenweise, bei stetem Rühren, 288 Th. Schwefelsäure (68proc.) in 192 Th. Pseudo-Jonon, welches durch ein Kältegemisch von Eis und Salz gekühlt wird, einfliessen; das Pseudo-Jonon löst sich nach und nach auf, und die Mischung wird röthlich braun. Nachdem die Mischung noch während einer Stunde unter 0° gehalten worden ist, wird sie auf Eis gegossen, dann das Reactionsproduct zuerst mit Wasser, später mit einer Lösung von Natriumcarbonat gewaschen, wobei es viel heller und gelblich wird. Es ist vortheilhaft, dieses Auswaschen in Gegenwart von etwas Benzol vorzunehmen, um die Trennung der Flüssigkeiten zu erleichtern. Nach Entfernung des Benzols durch Destillation verjagt man mit Wasserdampf die wenigen vorhandenen flüchtigen Substanzen; sobald nichts mehr übergeht, trocknet man das Product und reinigt es durch fractionirte Destillation. — Bei Benutzung von Phosphorsäure wird genau auf dieselbe Weise verfahren, nur ist es vorzuziehen, eine grössere Menge dieser Säure anzuwenden, z. B. 234 Th. sirupartiger Säure auf 96 Th. Pseudo-Jonon, und beide Substanzen länger, etwa 2 bis 3 Stunden, auf einander wirken zu lassen. Die Umwandlung vollzieht sich in beiden Fällen mit guter Ausbeute.

Verfahren zur Gewinnung eines ketonartigen Products aus Vetiveröl von Fritzsche & Cp. (D. R. P. Nr. 142415) ist dadurch gekennzeichnet, dass man aus letzterem durch Einwirkung von Ammoniakderivaten spaltbare Ketoncondensationsproducte herstellt und diese durch Destillation von den Nichtketonen befreit, dann die Ketone durch Säuren frei macht und destillirt. Es wird ein aus den geschnittenen Wurzeln dargestellter Extract oder das durch Destilliren gewonnene Oel mit solchen Ammoniakderivaten behandelt, welche mit den Vetiverketonen unflüchtige Verbindungen geben. Es empfiehlt sich, Semicarbazone oder Oxime darzustellen; hierbei ist eine längere Einwirkung nöthig, um eine vollkommene Bindung der Ketone zu erzielen. — Das Oel wird zu dem Zwecke in Alkohol gelöst, mit wässeriger Semicarbazidlösung im Ueberschuss versetzt, aber so, dass kein Oel ausfällt. Für einen Theil des Oeles genügen 15 Th. Alkohol und 10 Th. wässerige Semicarbazidlösung (dargestellt nach Ann. 283, 1894). Die Lösung bleibt etwa 8 Tage stehen. Alsdann wird der Alkohol und das nicht in Reaction getretene Oel durch Destillation entfernt und die zurückbleibende unflüchtige Verbindung der Ammoniakderivate mittels Säuren bei gewöhnlicher Temperatur oder im Vacuum oder im Dampfstrome zerlegt. Das abgeschiedene Oel wird mit Dampf destillirt. Dieses so erhaltene Oel ist der gewerblich verwendbare neue Stoff, der als Vetiron oder Vetiveron bezeichnet wird. — Er ist wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren Isomeren und siedet unter 10 mm Druck zwischen 149 und 154°, ist wahrscheinlich inactiv und hat ein spec. Gewicht von ungefähr 0,990 bei 15°. Die Analyse ergibt die Bruttoformel $C_{13}H_{22}O$.

Verfahren zur Gewinnung von Vetirole oder Vetiverole genannten Alkoholen bez. Gemischen derselben aus Vetiveröl von Fritzsche & Cp. (D. R. P. Nr. 142 416) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das durch Einwirkung von Ammoniakderivaten von den darin enthaltenen Ketonen befreite Oel mit verseifenden Mitteln behandelt und dann im Vacuum fractionirt destillirt. 1 k durch Abdestilliren vom Vetironoxym oder Vetironsemicarbazon vom Keton nach Pat. 142 415 befreites Vetiveröl wird mit $2^1/_2$ k 5proc. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade 5 Stunden lang verseift und der Aethylalkohol abdestillirt. Das Oel wird mit Wasserdampf überdestillirt und dabei der übelriechende Vorlauf entfernt. Das so erhaltene Oel ist das Gemisch der neuen Alkohole in für gewerbliche Zwecke genügender Reinheit. — Um die Alkohole getrennt und chemisch rein abzuscheiden, zerlegt man am besten das eben genannte technische Product in zwei Fractionen, und zwar in einen unter 165° bei 10 mm siedenden und einen über 165° siedenden Antheil. 1 k von jeder Fraction wird mit $^1/_2$ k Phtalsäureanhydrid und 1 k Benzol 2 Stunden lang auf 80° erwärmt und dann mit Wasserdampf behandelt. Durch geeignetes Abdestilliren der nicht alkoholischen Bestandtheile kann man die schwer flüchtige Phtalestersäure rein im Rückstand erhalten. Man braucht dann nur zu verseifen und den betreffenden Alkohol überzutreiben. — Man kann aber auch nach kurzem Abdestilliren die Phtalestersäure im Rückstand von der überschüssigen Phtalsäure durch Auswaschen mit Wasser befreien und dann mit Sodalösung neutralisiren. Die phtalestersaure Natriumsalzlösung kann man nun entweder durch Extraction mit Petroläther oder durch geeignete sachverständige Destillation mit Wasserdampf von den nichtalkoholischen Bestandtheilen befreien. Darauf wird die Phtalestersäure mit Schwefelsäure ausgefällt. Die auf die eine oder andere Weise von den nichtalkoholischen Bestandtheilen befreite Phtalestersäure wird mit alkoholischem Kali verseift, der betreffende Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben und im Vacuum rectificirt. Auf diese Weise gelingt es, die Alkohole vollkommen rein darzustellen. Die Alkohole aus Vetiveröl sollen im Riechstoffgewerbe Verwendung finden.

Verfahren zur Herstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Camphenilidenaceton nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 138 211). Das in bekannter Weise aus Camphenilonaldehyd und Aceton hergestellte Camphenilidenaceton wird in geeigneter Verdünnung entweder für sich allein oder mit anderen Riechstoffen vermischt zur Herstellung von synthetischen Blumengerüchen verwendet.

Zur Herstellung synthetischer Blumengerüche werden nach Heine & Cp. (D. R. P. Nr. 139 822 u. 139 869) Indol und dessen charakteristisch riechende Derivate, wie Methylketol, Methylindol, Scatol, Propyldimethylindol, Propyläthylindol, Benzylmethylindol, Allylmethylindol verwendet.

Aetherisches Tuberosenblüthenöl. Nach A. Hesse (Ber. deutsch. 1903, 1459) werden die Tuberosen in Grasse in ganz gleicher Weise auf Riechstoffe verarbeitet wie die Jasminblüthen: durch Extraction mit flüchtigen Lösungsmitteln und durch Enfleurage. Die als Resultat dieser beiden Fabrikationsmethoden in den Handel gelangenden Tuberosenriechstoffe sind: 1. Die „Essence concrète de Tubéreuse" bez. das durch Befreien der ess. concr. vom Pflanzenwachs erhaltene „Tubéreuse pur oder liquide". 2. Die Tuberosenpomade. Bei der Enfleurage ist die Mehrzahl der in die Fabriken gelangenden Blüthen noch geschlossen; sie öffnen sich erst auf den „chassis" während der Enfleurage. Die eine Seite der beiderseitig mit Fett (2 bis 3 mm dick) bestrichenen Glasplatte der „chassis" wird locker mit Blüthen bestreut und eine grosse Reihe solcher Rahmen auf einander gestellt. Hierdurch entstehen eine Reihe auf einander befindlicher Hohlräume (etwa 50 × 50 × 5 cc). Ein jeder dieser Hohlräume hat unten eine mit Fett bestrichene Glasplatte mit den Blüthen und oben, d. h. 5 cm oberhalb der Blüthen, eine zweite Fettschicht und ist rings herum von den Holzrahmen der chassis geschlossen. Nach drei Tagen werden die Tuberosenblüthen wieder abgenommen und durch neue ersetzt. Diesmal nimmt die vorher nicht mit Blüthen bestreute Fettschicht die Blüthen auf, indem die chassis umgekehrt aufgestellt werden. In dieser Weise wird fortgefahren, bis die zur Sättigung der Pomade nöthige Menge Blüthen auf den chassis geweilt hat (ungefähr 30 bis 36 mal). — Nach den ausgeführten Versuchen ergaben 1000 k Tuberosenblüthen bei der Destillation 65 g ätherisches Oel, bei der Enfleurage aber 879 g Oel. Die geringen in der Tuberosenblüthe befindlichen Mengen ätherischen Oeles (etwa 0,0066 Proc.) enthalten procentual reichliche Mengen aromatischer Ester [darunter Anthranilsäuremethylester (1,13 Proc. = 0,75 g von 1000 k Blüthen), Ester der Benzoësäure (12 bis 15 Proc. = 8 bis 10 g von 1000 k Blüthen), Benzylalkohol frei und als Ester]. Bei der Enfleurage entwickeln die Tuberosenblüthen die etwa 12fache Menge ätherischen Oels, welches ausser den genannten Verbindungen noch Salicylsäuremethylester enthält. Die Abfallblüthen enthalten ein analog zusammengesetztes Oel. Zwischen Jasminblüthen und Tuberosenblüthen besteht die Analogie im Verhalten der abgepflückten Blüthen, dass beim Weiterleben derselben in den Blüthen physiologische Processe stattfinden, welche zu einer reichlichen Neubildung von Riechstoffen führen. Bei der Jasminblüthe ist freier Anthranilsäuremethylester nicht nachweisbar, er entsteht aber mit Indol bei der Enfleurage in reichlichen Mengen. Bei der Tuberosenblüthe ist dagegen in den geringen Mengen ätherischen Oeles Anthranilsäuremethylester fertig gebildet deutlich nachweisbar. Bei der Enfleurage bildet sich aber noch eine relativ grosse Menge dieses Esters. Aus dem Gehalt des Tuberosenblüthenöls (5 Proc.) und des Oels der Abfallblüthen (2 Proc.) lässt sich berechnen, dass diese Production 42,3 g von 1000 k Blüthen, d. h. das Sechsundfünfzigfache des in der Blüthe beim Abpflücken enthaltenen Anthranil-

säuremethylesters beträgt. Bei der Enfleurage entsteht noch der vorher in der frischen Blüthe nicht nachweisbare Salicylsäuremethylester.

Werthbestimmung des Nelkenöles. Nach H. Thoms (Arch. Pharm. 1903, 592) werden 5 g Nelkenöl mit 20 g Natronlauge (15proc.) übergossen und auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang erwärmt. Auf der Flüssigkeit scheidet sich alsbald die Sesquiterpenschicht ab. Der Inhalt des Becherglases wird noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflussrohr gegeben und die sich gut und bald absetzende warme Eugenol-Natronlösung in das Becherglas zurückgegeben. Das im Scheidetrichter zurückbleibende Sesquiterpen wäscht man zweimal mit je 5 cc Natronlauge (15proc.) und vereinigt diese mit der Eugenol-Natronlösung. Hierauf gibt man zu letzterer 6 g Benzoylchlorid und schüttelt um, wobei sich unter starker Erwärmung die Bildung des Benzoyleugenols sogleich vollzieht. Die letzten Antheile unangegriffenen Benzoylchlorids zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Man verfährt nun weiter so, wie früher angegeben.

Das Vorkommen des Nerols, eines aliphatischen Terpenalkohols in ätherischen Oelen besprechen H. v. Soden und O. Zeitschel (Ber. deutsch. 1903, 261).

Neroliöl. Nach H. Walbaum und O. Hüthig (J. prakt. 68, 315) ist es sicher, dass die jetzt bekannten Verbindungen diejenigen Bestandtheile sind, welche in ihrer Gesammtheit das Aroma des Neroliöles hauptsächlich bedingen. Unter diesen ist besonders der Anthranilsäuremethylester für das Zustandekommen des Orangenblüthengeruchs von der grössten Bedeutung, ja unentbehrlich.

Das ätherische Oel der Akazienblüthen untersuchte H. Walbaum (J. prakt. 68, 235), — W. Urban (Arch. Pharm. 1903, 691) das Löffelkrautöl, — H. Rupe und W. Lotz (Ber. deutsch. 1903, 2796) Condensationen mit Citronellal.

Fenchylderivate. J. Kondakow und J. Schindelmeiser (J. prakt. 68, 105) haben festgestellt, dass die Haloïdanhydride des Borneols und Isoborneols durch Einwirkung von Haloïdwasserstoffsäuren sich augenscheinlich umwandeln in Paramenthadienchloridderivate unter Auflösung des Camphoceanringes, nur schwieriger als die Fenchylderivate, in welchen ungeachtet der nahen Beziehung ihrer Constitution zu den Borneolderivaten die Fähigkeit, die Diagonalbindung aufzulösen, stark ausgebildet ist, sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Natürlich ist dieses bedingt durch die verschiedene Lagerung der Methylgruppe.

Die Anlagerung von Acetessigester an Carvon besprechen P. Rabe und Weilinger (Ber. deutsch. 1903, 227).

Farbstoffe.

1. **Indigo.** Zur Darstellung von Indigo unterwerfen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 138177)

die neutralen Ester der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure in einheitlicher, technisch reiner Form der Einwirkung von Alkalien und oxydiren die erhaltenen Indigoleukokörper. Der im Pat. 117059 (J. 1901, 36) beschriebene Diäthylester der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure wird mit den gleichen Mengen trockenen, gepulverten Aetzkalis innig gemischt. Bei gelindem Erwärmen der Masse auf dem Wasserbade beginnt sofort unter Abspaltung von Alkohol eine lebhafte, schnell verlaufende Reaction. Beim Einleiten von Luft in die mit Wasser verdünnte rothgelbe Schmelze scheidet sich reiner Indigo in vorzüglicher Ausbeute aus. — An Stelle des Diäthylesters lassen sich mit gleichem Erfolge auch andere Ester der Acetylphenylglycincarbonsäure verwenden. — Das feste Aetzalkali lässt sich, wenn auch weniger vortheilhaft, durch wässerige Lösungen desselben ersetzen.

Verfahren zur Darstellung von Indigo in trockenen Stücken, welche direct in der Küpe Verwendung finden können, der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 147162) besteht darin, dass man Indigopaste mit Stärke mischt, u. U. unter gleichzeitigem Zusatz von indifferenten Füllmitteln, wie Kieselguhr, Tripolith, Magnesia, Thon, Kreide, Speckstein oder dgl., die Mischung nach dem Filtriren presst, in Stücke bringt und bei niederer Temperatur trocknet. — Es werden z. B. 200 Th. Indigoteig, von 20 Proc. mit 500 Th. Wasser verrührt. Dazu gibt man 60 k Stärke, die mit Wasser angeteigt sind, und verrührt die Masse. Sie wird dann abfiltrirt und zu festen Kuchen gepresst, aus denen man die Stücke in beliebiger Grösse und Form herausschneidet und trocknet. — 200 Th. Indigoteig von 20 Proc. werden mit 200 Th. Wasser verrührt. Dazu gibt man 30 Th. geschlämmten Thon, 20 Th. Stärkemehl, 10 Th. Gips und verrührt wieder. Die Masse wird abfiltrirt und zu festen Kuchen gepresst, aus denen man die Stücke in beliebiger Grösse und Form herausschneidet und trocknet.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl aus Methylanthranilsäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 139393) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkalisalze der Methylanthranilsäure bez. der am Stickstoff acylirten Methylanthranilsäuren mit Legirungen bez. Amalgamen der Alkali- oder Erdalkalimetalle erhitzt. Ein Gemenge von 1 Th. methylanthranilsaurem Kalium und etwa 2,5 Th. Bleinatriumlegirung von 20 Proc. Natriumgehalt oder ein Gemenge von 4 Th. formylmethylanthranilsaurem Kalium und 9 Th. Bleinatriumlegirung oder ein Gemenge von 5 Th. Acetylmethylanthranilsaurem Kalium und 12 Th. Bleinatriumlegirung wird in einer Kugelmühle innig gemischt. Das Gemenge wird nun in einem mit Rührwerk versehenen Kessel bei möglichstem Luftabschluss zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelze schäumt anfangs heftig unter Gasentwickelung und färbt sich allmählich orangegelb. Sobald das Schäumen nachgelassen hat, lässt man die Schmelze erkalten und laugt dieselbe hierauf mit Wasser aus. Die so gewonnene Indoxyllösung wird vom

ausgeschiedenen Metall abgezogen oder abfiltrirt und kann nun in bekannter Weise unmittelbar auf Indigo verarbeitet werden. — Im obigen Beispiele kann man ohne weitere Abänderung des Verfahrens das Bleinatrium durch die anderen oben erwähnten Legirungen oder Amalgame ersetzen. — Die Formylmethylanthranilsäure erhält man durch Oxydation der Chinolinhalogenmethylate mit Manganaten oder Permanganaten in wässeriger Lösung; sie krystallirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 167°.

Das Verfahren zur Reduction von Indigo derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 139 567 besteht darin, dass man Sulfitlösungen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Indigo elektrolysirt. 100 g Indigo werden mit der mehrfachen Menge Wasser angeteigt, 100 bis 120 cc Bisulfitlösung (40 Proc. $NaHSO_3$ enthaltend) und 150 bis 200 cc Sulfitlösung (10proc. SO_2 enthaltend) zugegeben und in einem mit Bleikathode versehenen Diaphragma unter Rühren bei 70° und 4 Ampère auf 1 qdm elektrolysirt. Im Anodenraum mit Bleielektrode befindet sich 10proc. Schwefelsäure. Nach Verlauf von 20 bis 30 Ampèrestunden ist die Reduction beendet. — Oder 1 k Indigoteig (20proc.) wird mit 350 cc einer Bisulfitlösung (40proc. $NaHSO_3$ enthaltend) und der mehrfachen Menge Wasser auf 70 bis 80° erwärmt und in einem mit Platinkathode versehenen Diaphragma unter Rühren bei 3 Amp. auf 1 qdm elektrolysirt. Im Anodenraum mit Bleielektrode befindet sich eine Kaliumsulfatlösung (1:10). Nach Verlauf von 60 bis 70 Ampèrestunden ist die Reduction beendet und die Küpe fertig. Stumpft man jedoch während der Elektrolyse das im Kathodenraum entstehende Alkali durch Bisulfitzusatz oder schweflige Säureeinleiten ab, so scheidet sich das Indigweiss in haltbarer Form ab. — Oder 300 g Indigoteig (20proc.) werden mit 415 cc einer etwa 30proc. Natriumsulfatlösung und 415 cc Natriumsulfitlösung (10 Proc. SO_2 enthaltend) sowie 55 cc Natriumbisulfitlösung (von 40 Proc. $NaHSO_3$) unter Rühren bei etwa 80° mit Bleielektroden ohne Diaphragma elektrolysirt. Nach etwa 24 Ampèrestunden ist der Indigo reducirt; das entstandene Indigweiss kann abfiltrirt und durch Waschen mit heissem Wasser salzfrei erhalten werden.

Verfahren zur Herstellung von Bromindigo derselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 144 249) besteht darin, dass man Brom auf Indigoweiss in der zur Bildung des Substitutionsproductes nothwendigen Menge einwirken lässt und das entstandene Bromindigoweiss zu Bromindigo oxydirt. 50 k Indigoweissteig, entsprechend einem Gehalte von 20 k Indigo, werden unter Rühren mit etwa 24 bis 36 k Brom langsam versetzt. Die Reactionsmasse wird nach Verschwinden des freien Broms mit Wasser angerührt und verdünnt; der aus Bromindigoweiss bereits entstandene Bromindigo wird abfiltrirt, neutral gewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Bromindigo stellt ein violettblaues Pulver dar, das in conc. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe löslich ist. Beim Stehen wird

die Lösung blau. Gegen organische Lösungsmittel verhält sich dasselbe analog wie Indigo. Während aber Indigo in heissem Nitrobenzol blau mit rother Fluorescenz sich auflöst, zeigt die entsprechende rein blaue Lösung des Bromindigos keine Fluorescenz. Zum Unterschied von Indigo färbt der Bromindigo wesentlich lebhafter und violettstichiger. — Der Bromgehalt der Producte entspricht 1 bis 2 At. auf 1 Mol. Derselbe schwankt je nach der Menge des angewendeten Broms und der Dauer der Einwirkung. Die Producte mit mehr Brom, welche man als Dibromindigo ansprechen kann, färben etwas lebhafter als die Producte mit weniger Bromgehalt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 145 910) lässt man Brom auf die Salze des Indigoweiss oder auf Indigoweiss in Gegenwart von Säuren, auch Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden, der Erdmetalle und der Schwermetalle einwirken und führt das gebildete Bromindigoweiss durch Oxydation in Bromindigo über. 50 k Indigoweiss, entsprechend 20 k Indigo, werden mit 6 k festem Aetznatron versetzt und hierauf 24 bis 36 k Brom unter Rühren langsam eingetragen. Nach beendeter Einwirkung des Broms wird mit Wasser verdünnt, abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. — An Stelle von Aetznatron können 25 *l* Aluminiumchlorid 30° B. verwendet werden, bez. 25 *l* Kupferchlorid 40° B. an Stelle von Aluminiumchlorid.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 145 601) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Formylmethylanthranilsäure in Form eines Alkali- oder Erdalkalisalzes zusammenschmilzt mit Natriumamid, mit oder ohne Anwendung von Verdünnungsmitteln, insbesondere von Alkalihydroxyden und Alkalicyaniden oder Gemengen derselben. Die Formylmethylanthranilsäure entsteht durch Oxydation der Chinolinhalogenmethylate und schmilzt, aus Wasser umkrystallisirt, bei 167°. Verschmilzt man diese Säure in Form eines Alkali- oder Erdalkalisalzes mit Natriumamid, so erhält man eine orangegelbe Schmelze, welche, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, an der Luft reichlich Indigo abscheidet. — Man kann z. B. ein Gemenge von 30 Th. formylmethylanthranilsaurem Kalium und 20 Th. Natriumamid durch vorsichtiges Erhitzen zum Schmelzen bringen und so lange weiter erhitzen, bis die Masse orangegelb geworden ist. Indessen ist hierbei die Einwirkung des Natriumamids auf das formylmethylanthranilsaure Salz äusserst heftig, oftmals sogar von Feuererscheinungen und schwachen Explosionen begleitet. Es empfiehlt sich darum, die Reaction durch Zusatz eines passenden Verdünnungsmittels zu mässigen. Als derartige Verdünnungsmittel wurden erkannt die Hydroxyde und die Cyanide der Alkalimetalle. — 300 Th. formylmethylanthranilsaures Kalium oder die äquivalente Menge eines anderen Alkali- oder Erdalkalisalzes der Säure, ferner 280 Th. Natriumamid und 450 bis 500 Th. Aetzkali oder die gleiche Menge Aetznatron oder ein Gemenge beider Alkalien werden innig gemischt, in einer passenden Retorte unter mög-

lichstem Luftabschluss zum Schmelzen gebracht und so lange im Schmelzflusse erhalten, als die Masse in Folge von Ammoniakentwickelung schäumt. Man lässt nun die Schmelze erkalten, löst in Wasser auf und kann nun aus dieser Lösung entweder in bekannter Weise das Indoxyl gewinnen oder durch Einblasen von Luft oder unter Anwendung von Oxydationsmitteln in ebenfalls bekannter Weise Indigo abscheiden. — Verwendet man als Verdünnungsmittel die Cyanalkalien, insbesondere Cyankalium und Cyannatrium oder Gemenge der beiden, so ändert sich nichts an dem allgemeinen Verfahren. Man kann z. B. zusammenschmelzen ein Gemenge von 100 Th. Formylmethylanthranilsäure (Alkalisalz), 70 Th. Natriumamid und 70 Th. Cyankalium. Der Verlauf der Schmelze und die Aufarbeitung derselben ist ebenso wie im vorigen Beispiel.

Herstellung von Indigo. Die Chemische Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 138845) ändert das Verfahren der Patente 135564 u. 135565 (J. 1902, 153) dahin, dass man zur Gewinnung von Indoxylsäureestern und substituirten Indoxylsäureestern die Einwirkung der alkalisch oder alkalisch und reducirend wirkenden Mittel auf Nitrosophenylglycin-o-carbonsäurediäthylester oder deren Substitutionsproducte nur bis zu der nach dem Verschwinden der Nitrosoester vollendeten Bildung der Indoxylsäureester führt. Es werden z. B. 100 Th. Nitrosophenylglycin-o-carbonsäurediäthylester mit 600 Th. einer 20proc. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur verrührt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen der Natriumverbindung des Indoxylsäureäthylesters, und nach 12 bis 14 Stunden ist die Reactionsmasse zu einem dicken Brei erstarrt. Derselbe wird abgesaugt, in Wasser gelöst und angesäuert. Die dadurch ausgefällte Verbindung zeigt sich in allen Punkten mit dem Indoxylsäureäthylester identisch. Von besonderem Vortheil hat sich auch hier die Anwendung von Reductionsmitteln gezeigt. Dieselben erleichtern wahrscheinlich den Austritt der Nitrosogruppe in Form von Ammoniak. — Oder 100 Th. Nitrosophenylglycin-o-carbonsäurediäthylester werden mit einer Lösung von 70 Th. Schwefelnatrium in 1000 Th. Wasser auf dem Wasserbad bis zum Eintritt einer ziemlich heftigen Reaction unter gutem Rühren erwärmt. Nach Beendigung derselben lässt man erkalten, übersättigt mit verdünnter Säure und filtrirt. Aus dem Filterrückstand kann mit den üblichen Extractionsmitteln, z. B. Spiritus, Aether u. dgl. der Indoxylsäureester extrahirt werden. — 100 Th. Nitrosophenylglycin-o-carbonsäurediäthylester lässt man unter gutem Rühren in eine auf 75 bis 80° erwärmte Lösung von 300 Th. krystallisirtem Zinnchlorür in 1200 Th. 20proc. Natronlauge einlaufen. Nach Beendigung der bald eintretenden lebhaften Reaction lässt man erkalten, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und kann im Uebrigen wie vorher verfahren. — Die Lösung von 350 Th. krystallisirtem Eisenvitriol in 1200 Th. warmen Wassers lässt man in eine Mischung von 100 Th. Nitrosophenylglycin-o-carbonsäurediäthylester und 1200 Th. 20proc. Natronlauge unter gutem

Rühren einlaufen. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad unter fortgesetztem Rühren bis zum Eintritt der mit der Lösung des Nitrosoesters verbundenen Reaction. Nach Beendigung derselben filtrirt man noch heiss vom Eisenoxydschlamm ab, lässt das Filtrat erkalten, übersättigt es mit verdünnter Salzsäure und verfährt im Uebrigen wie vorhin. Ersetzt man die Derivate der Anthranilsäure durch die entsprechenden Derivate kernsubstituirter Anthranilsäuren, so gelangt man zu kernsubstituirten Indoxylsäureestern.

Verfahren zur Darstellung von Indigo durch Zusammenschmelzen von Phenylglycin und dessen Seitenkettenderivaten mit Alkali bei Gegenwart von Alkoholaten nach Chemische Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 138903). 500 Th. Phenylglycinkalium, 650 Th. Aetzkali und aus 200 Th. Natrium dargestelltes Natriumalkoholat werden bis etwa 250° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Luft oxydirt. Ausbeute: 62 Th. reines Indigotin, gleich 18 Proc. der berechneten Ausbeute. — Statt des Phenylglycins sind auch diejenigen Seitenkettenderivate, wie z. B. die Ester, Amide und Anilide verwendbar, aus denen durch Alkali die Seitenkette wieder abgespalten wird, z. B.: 50 Th. Phenylglycinanilid, 50 Th. Aetzkali und 20 Th. Natriumäthylat werden im Rührkessel zusammengeschmolzen und zwei Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Abdestilliren einer Menge Anilin, die reichlich der von der Theorie geforderten entspricht, erhält man eine Indoxylschmelze, die in üblicher Weise auf Indigotin oder Indoxylderivate verarbeitet werden kann.

Herstellung von Indoxylderivaten. Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler (D. R. P. Nr. 141749) ändert das Verfahren des Pat. 137955 (J. 1902, 156) dahin, dass man als Ausgangsmaterial Phenylglycinphenylglycin (Phenylglycinphenylglycid) oder dessen Homologe anwendet. In einem passenden, retortenartigen Kessel wird ein Gemenge von 45 k Aetzkali, 35 k Aetznatron und 15 k Natriumamid oder ein Gemenge von 15 k Cyankalium und 15 k Natriumamid zum Schmelzen gebracht und in die schmelzende Masse bei etwa 180 bis 210° eingetragen 15 k Phenylglycinphenylglycinkalisalz. Durch das hierbei entweichende Ammoniak ist der erforderliche Luftabschluss leicht zu bewerkstelligen. Die Schmelze ist fertig, sobald die Ammoniakentwickelung nachlässt; nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf Indoxyl oder Indigo verarbeitet. — Ersetzt man im obigen Beispiele das Phenylglycinphenylglycin durch eines seiner Homologen, namentlich durch das o-Tolylglycin-o-tolylglycin oder durch das p-Tolylglycin-p-tolylglycin, so erhält man die bekannten homologen Indoxyle bez. Indigos.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl bez. dessen Derivaten und Homologen aus solchen organischen Verbindungen der aromatischen Reihe, welche die Gruppe R.N.CH_2.CO (worin R bedeutet Phenyl und dessen Homologe) ein oder mehrere Male im Molecül

enthalten, derselben Scheideanstalt vorm. Rössler (D. R. P. Nr. 142 700) ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Baryumoxyd als Condensationsmittel. — 100 Th. Phenylglycinkalium werden mit 300 Th. Baryumoxyd in einer geschlossenen Mühle feinst gemahlen und innig gemischt. Das Gemisch wird alsdann in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kessel einer Reactionstemperatur, die etwa bei 240° beginnt und bei ungefähr 360° und höher endigt, ausgesetzt. Das zusammengesinterte Product lässt sich bequem aus dem Kessel entfernen und in derselben Weise wie die nach den bisherigen Verfahren erzielten Schmelzen auf Indoxyl verarbeiten. — 3 Th. phenylglycin-o-carbonsaures Kali werden mit 10 Th. Baryumoxyd unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit fein vermahlen und innig gemischt und dieses Gemisch wird dann durch möglichst rasches Erhitzen auf mindestens 250° in ein Indigoleukoderivat übergeführt. — Oder 1 Th. α-Phenylhydantoin wird mit etwa 8,10 Th. BaO innigst vermengt und das Gemenge schnell auf über 250° erhitzt. — 2 Th. Phenylglycinylphenylglycinalkali werden mit 5 Th. BaO gut gemischt und im Schmelzkessel rasch auf etwa 270° erhitzt. — 3 Th. Tolylglycinkali werden mit 7 Th. BaO feinst vermahlen und gemischt und wie oben wiederholt angegeben weiter verarbeitet. — Die Verarbeitung der in den angegebenen Fällen erhaltenen Producte auf Farbstoff erfolgt in der üblichen Weise.

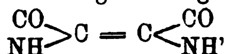
Darstellung von Indigosulfosäure und Indigo. Das Verfahren von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 143 141) zur Ueberführung der Sulfoanthranilsäure von der Constitution NH_2, COOH, SO_3H, 1, 2, 5 des Pat. 138 188 in ein Gemisch von Indigosulfosäure und Indigo bez. in Indigodisulfosäure oder Indigo besteht darin, dass man genannte Sulfoanthranilsäure durch Einwirkung von Chloressigsäure oder Blausäure und Formaldehyd und darauffolgende Verseifung des entstandenen Nitrits die Phenylglycinsulfocarbonsäure darstellt und diese mit Alkalien vortheilhaft unter Luftabschluss bei Temperaturen von 300 bis 340° verschmilzt. 21,7 k Sulfoanthranilsäure und 11 k Monochloressigsäure werden unter Zusatz von 17 k Soda in etwa 5 hl Wasser gelöst. Man erhitzt zum Sieden und lässt unter Rühren allmählich eine conc. Lösung von weiteren 6 k Soda einlaufen. Nach mehrstündigem Kochen wird abgekühlt und mit 30 k Salzsäure angesäuert, wobei sich das Glycin zum grössten Theil krystallinisch abscheidet. Dasselbe ist in Wasser weniger löslich als die Sulfoanthranilsäure, die wässerige Lösung zeigt eine grünstichig blaue Fluorescenz, die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. — 18,9 k Sulfoanthranilsäure werden in 1 hl Wasser unter Zusatz von 5,5 k Soda warm gelöst und mit 12 k Salzsäure versetzt. Bei einer Temperatur von 20 bis 30° lässt man nun zu dieser Mischung eine conc. wässerige Lösung von 6,7 k Cyankali unter gutem Rühren einfliessen und fügt gleich hinterher 7,5 k einer Formaldehydlösung von 40 Proc. zu. Nach mehrstündigem Rühren versetzt man mit 30 k Natronlauge von 40° B. und kocht nun so lange, bis die Ammoniakentwickelung aufgehört hat. Durch Ansäuern wird nun die Phenylglycinsulfo-

carbonsäure abgeschieden. — 10 k des Glycins werden fein gepulvert mit 30 k gemahlenem Aetznatron innig gemischt und unter Luftabschluss in einem Oelbade auf 220 bis 230° (Temperatur im Oelbade gemessen) 2 bis 3 Stunden erhitzt. Die Schmelze ist dann gleichmässig rothorange gefärbt. Nach dem Erkalten wird in Wasser unter Zusatz der dem Aetznatron äquivalenten Menge Salmiak gelöst, filtrirt und aus der klaren grünen Lösung durch Einleiten von Luft die Indigosulfosäure ausgefällt. — Erhöht man bei dem obigen Ansatz die Temperatur des Oelbades auf über 250°, so schmilzt die rothorange gefärbte Masse zusammen, sie nimmt eine braune Färbung an und bei der durch Einleiten von Luft bewirkten Oxydation erhält man ein Gemisch von Indigosulfosäure und Indigo. Zur Trennung wird zuerst mit Salzsäure angesäuert, der Indigo von der Lösung der freien Sulfosäure filtrirt, das Filtrat neutralisirt und durch Aussalzen das Salz der Indigosulfosäure gewonnen. — Wird die Schmelze bei einer Temperatur von 310 bis 340° ausgeführt und diese Temperatur so lange eingehalten, bis die flüssig gewordene Schmelze gleichmässig tiefbraun gefärbt aussieht, so erhält man nach dem Lösen und der Oxydation mit Luft keine Indigosulfosäure, sondern fast ausschliesslich nur Indigo. Die Dauer der Schmelze, bis dieser Punkt erreicht ist, beträgt etwa 4 Stunden.

Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorindigo von A. Rahtjen (D. R. P. Nr. 139 838) ist dadurch gekennzeichnet, dass man 1 bez. 2 Mol. verdichtetes Chlor auf trockenen Indigo einwirken lässt. In 26 Th. fein gepulverten trockenen Indigo wird unter gutem Rühren und guter Kühlung Chlor, das man zweckmässig einer Bombe entnimmt, eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 3,4 oder 6,8 Th. beträgt, wozu etwa 7 oder 14 Th. Chlor erforderlich sind. Unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure bildet sich je nach der Menge des verwendeten Chlors Monochlorindigo oder Dichlorindigo. Ausfärbungen mit Mono- und Dichlorindigo fallen im Allgemeinen weniger röthlich aus als die mit Bromindigo.

Abkömmlinge des β-Naphtalin-Indigos untersuchte H. Wichelhaus (Ber. deutsch. 1903, 1736). — F. Hayduck (das. S. 2930) berichtet über Versuche zur Darstellung eines Tetraoxyindigos. — G. Heller (das. S. 2762) bespricht die Benzoylirung des Isatins, Indigos und Anthranils.

Farbstoffnatur des Indigos. Nach G. Heller (Z. Farben. 1903, 309) ist die Farbe des Indigos bedingt von der Gruppe



welche sich im Methylen- und Benzylidenindigo wiederfindet und diesen den gleichen Farbenton verleiht, wie dem natürlichen Indigo. — Derselbe (das. S. 329) beschreibt eine Verbindung des Formaldehyds mit Indigo.

Die Synthese von Indigo aus Thiocarbanilid bespricht T. Sandmeyer (Z. Farben. 1903, 129). Nach verschiedenen Ver-

suchen liess er eine verdünnte Lösung von Natriumhydrosulfid, dargestellt durch Sättigen von 240 g Natronlauge von 25° Bé. mit Schwefelwasserstoff und Verdünnen mit 1 *l* Wasser, unter gutem Rühren gleichzeitig mit einer erkalteten concentrirt schwefelsauren Lösung von α-Isatinanilid, erhalten durch Condensation von 200 g Thioamid mit 800 g Schwefelsäure, in der Weise in 6 *l* Eiswasser einfliessen, dass in demselben von Anfang an bis Schluss stets etwas Schwefelwasserstoff sich im Ueberschuss vorfand. Sobald das Filtrat einer Probe mit Schwefelnatriumlösung auch beim Stehen keine Fällung mehr lieferte, wurde der gebildete Niederschlag von α-Thioisatin abfiltrirt und durch Auswaschen annähernd von der anhaftenden Säure befreit. Der erhaltene, noch schwach saure sehr voluminöse Filterkuchen von α-Thioisatin wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und bis zur deutlich alkalischen Reaction mit Soda versetzt. Die sofort eintretende Indigobildung wurde nach einiger Zeit durch schwaches Aufwärmen beschleunigt und war beendet, als eine abfiltrirte Probe an heissen Sprit kein Thioisatin mehr abgab. Der in äusserst feiner Vertheilung als dunkelblaues Pulver ausgeschiedene Indigo wurde abfiltrirt, getrocknet, zur Befreiung von noch beigemengtem Schwefel einer Extraction mit Schwefelkohlenstoff unterworfen. Gleich dem Indigo lassen sich auch methylirte Indigofarbstoffe in der nämlichen Weise darstellen.

Salze des Indigos wurden von A. Binz und A. Kufferath (Lieb. Ann. 325, 196) hergestellt. 1. Indigochlorhydrat, $C_{16}H_{10}N_2O_2 . HCl$, wird dargestellt durch 2stünd. Behandeln von 1 g Indigo in 400 cc Eisessig mit einem Strome von Salzsäuregas ohne Erwärmen. 2. Indigobromhydrat, $C_{16}H_{10}N_2O_2 . HBr$, wurde in der analogen Art wie das Chlorhydrat gewonnen und mit Aether aus Eisessig ausgefällt. Ein Indigojodhydrat konnte nicht erhalten werden. 3. Indigochlorplatinat, $(C_{16}H_{10}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4$, fiel als blauschwarzer Niederschlag aus, als 200 cc Eisessig in der Kälte mit Chlorwasserstoff und trockener Platinchlorwasserstoffsäure gesättigt wurden, wobei 1,16 g der letzteren in Lösung ging, und die filtrirte Flüssigkeit mit einer ebenfalls filtrirten Lösung von Indigo in 200 cc Eisessigsalzsäure vereinigt wurde. 4. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Indigo sulfurirt, die Wirkung der Säure bleibt aber eine lediglich salzbildende, wenn man sie in bestimmtem Verhältnisse mit Eisessig mischt. Das Indigosulfat, $C_{16}H_{10}N_2O_2 . H_2SO_4$, besteht aus Krystallnadeln, die sehr fein, aber wohlausgebildet sind.

Die Addition von Alkali an Indigocarmin untersuchten A. Binz und A. Walter (Chem. Ind. 1903, 248). Darnach verbindet sich Indigocarmin mit 1 oder 2 Mol. Natriumhydroxyd. Demnach kann man sich die Verküpung, beispielsweise durch Zinkstaub, folgendermaassen vorstellen: Die Indigotheilchen umkleiden sich zunächst mit einer Schicht eines Alkaliadditionsproductes:



$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,NaOH = C_{16}H_{10}N_2O_2 \,.\, 2\,NaOH,$$

das durch Zinkstaub zu Indigweissalkali reducirt wird:



$$C_{16}H_{10}N_2O_2 \,.\, 2\,NaOH + Zn = Zn(OH)_2 + C_{16}H_{10}Na_2N_2O_2,$$

und sich dann stetig wieder erneuert, bis die Gesammtmenge des Farbstoffes umgesetzt ist.

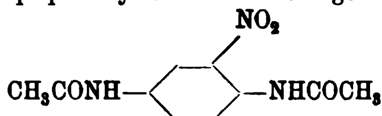
Collodialer Indigo. Nach Möhlau (Z. angew. 1903, 47) scheidet eine mit lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Natrium versetzte kalte Hydrosulfitküpe beim Vermischen mit käuflichem Wasserstoffsuperoxyd keinen Indigo mehr ab, sondern lässt sich als klare, blaue Flüssigkeit rückstandslos filtriren. Eine solche Lösung von colloïdalem Indigo kann zur Trockne eingedampft werden, ohne dass letzterer die Hydrosolform dabei einbüsst. Der feste colloïdale Indigo bildet eine dunkelblaue, zu einem Pulver zerreibliche, in Wasser leicht lösliche, amorphe Masse. In dieser Lösung bewirken organische und Mineralsäuren je nach der Concentration sofort oder nach einiger Zeit Fällung blauer Flocken, welche, wenn die Flüssigkeit alsbald wieder alkalisirt wird, zum Theil in Lösung gehen. Ammoniak, fixe Alkalien und deren Salze rufen keine Niederschläge hervor, dagegen scheiden Alkohol, Aceton und Pyridin Indigo aus. Im Gegensatz zu einer so bereiteten Lösung ist eine dialysirte Lösung colloïdalen Indigos weniger haltbar, sie scheidet bei längerem Stehen Indigo ab; dafür aber wird sie durch die genannten organischen Solventien nicht verändert. Die mit colloïdalem Indigo erzeugten Textilfärbungen, welche man erhält, indem man die vegetabilischen Fasern in der Kälte mit der Indigolösung durchtränkt, den Ueberschuss derselben mechanisch beseitigt und dann durch verdünnte Schwefelsäure passirt, die animalischen Fasern mit Thonerde oder Schwefel vorbeizt und in der Wärme in der Indigolösung ausfärbt, stehen den durch Küpen hergestellten hinsichtlich der Lichtbeständigkeit nicht nach, doch sind sie nicht so reibecht und seifenecht wie jene.

Indigobestimmung. Nach R. Möhlau und M. R. Zimmermann (Z. Farben. 1903, 189) wiegt man 0,1 g feingepulverten Indigo in einem Glaskölbchen von 100 cc ab, gibt einige böhmische Granaten hinzu, übergiesst ihn mit 50 cc Essigschwefelsäure (Mischung von 100 cc Eisessig und 4 cc concentrirter Schwefelsäure) und erwärmt auf dem lebhaft siedenden Wasserbade während 15 Minuten unter zeitweisem Umschwenken. Die Lösung wird durch ein gehärtetes und mit Essigschwefelsäure getränktes Papierfilter von 10 cc Durchmesser oder durch einen Neubauerplatintiegel in ein Becherglas von 300 cc Inhalt filtrirt und das Kölbchen und das Filter bez. der Tiegel mit warmer Essigschwefelsäure ausgespült und ausgewaschen, bis der Ablauf farblos ist. Hierzu werden weitere 50 cc gebraucht. Dem Filtrat fügt man noch 50 cc Essigschwefelsäure hinzu, erhitzt es auf 70° und mischt es unter fleissigem Rühren mit dem Glasstab anfangs tropfenweise, nach begonnener krystallinischer Abscheidung des Indigblaus in dünnem Strahl mit 100 cc siedend heissem Wasser. Nach dem Erkalten wird die Mischung durch einen gewogenen Neubauerplatintiegel oder durch ein bei 105° getrocknetes, gewogenes Filter aus gehärtetem Papier filtrirt. Der Filterrückstand wird erst mit 50 cc heisser, verdünnter Salzsäure (1 : 10), dann mit 50 cc heissem Wasser und schliesslich mit 2 bez. 5 cc

95proc. kaltem Alkohol ausgewaschen und der Tiegel bez. das Filter bei 105° während 1 Stunde getrocknet und dann gewogen. In dem so erhaltenen Indigblau ist noch ungefähr 0,2 Proc. Asche enthalten, welche durch Glühen bestimmt werden kann und bei Naturindigo zu berücksichtigen ist. Bei synthetischem Indigo kommt sie nicht in Betracht.

2. **Schwefelfarbstoffe.** Zur Darstellung eines direct färbenden blauen schwefelhaltigen Farbstoffs erhitzt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 141 752) das aus p-Amidodimethylanilin und Phenol entstehende Indophenol mit Schwefel, Schwefelnatrium und Glycerin und scheidet aus der erhaltenen Reactionslösung durch geeignete Oxydationsmittel, wie z. B. Einblasen von Luft, den Farbstoff aus. 15 k Indophenol (aus p-Amidodimethylanilin und Phenol), 15 k Schwefel, 60 k Schwefelnatrium und 25 k Glycerin werden zusammen geschmolzen, die erhaltene Masse wird etwa 6 Stunden lang auf 145° erhitzt. Die sirupöse grün gefärbte Reactionsmasse wird darauf in Wasser gelöst und durch Zufügen eines Oxydationsmittels, am einfachsten längeres Durchblasen von Luft, oxydirt. Der Farbstoff scheidet sich dabei in Form eines violetten Niederschlages ab, welcher abfiltrirt und getrocknet wird. Das so erhaltene Product erzeugt auf ungebeizter Baumwolle im salz- und schwefelnatriumhaltigen Bade reine grünlich blaue Töne. Der Farbstoff löst sich in Wasser auf Zusatz von Natronlauge mit violettblauer Farbe auf; eine gleiche Farbe besitzt die Lösung des Farbstoffs in einer verdünnten Schwefelnatriumlösung; Ueberschuss von Schwefelnatrium wirkt beim Erwärmen reducirend, indem eine Leukoverbindung entsteht, welche sich jedoch an der Luft sehr rasch wieder oxydirt.

Die Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes geschieht nach Angabe derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 146 916) durch Verschmelzen des Nitrodiacetyl-p-phenylendiamins folgender Constitution:



mit Schwefel allein bei höherer Temperatur. 30 g Schwefel und 10 g Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin werden innig vermengt und allmählich auf 230 bis 240° erhitzt. Man hält bei dieser Temperatur so lange, bis die Entwickelung von schwefliger Säure aufgehört hat. Die auf diese Weise erhaltene Schmelze kann direct zum Färben verwendet werden. Sie bildet nach dem Erkalten und Zerkleinern ein in Wasser unlösliches gelbbraunes Pulver. Dasselbe löst sich in warmer Schwefelnatriumlösung, schwerer in Natronlauge, mit bräunlich rothgelber Farbe auf. Die alkalische Lösung des Farbstoffes erzeugt auf ungebeizter Baumwolle direct gelbe Töne. Durch Nachbehandeln dieser Fär-

bungen mit Kupfer- und Chromsalzen wird die Nüance vertieft und gleichzeitig die Echtheit der Färbungen erhöht.

Zur Herstellung gelber Schwefelfarbstoffe aus Nitrodiacet-o-phenylendiamin bez. Nitrodiacet-m-toluylendiamin verschmilzt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 147 403) diese Verbindungen mit Schwefel unter Zusatz hochsiedender aromatischer Amine bei höherer Temperatur. 2 Th. Schwefel, 1 Th. Benzidin und 1 Th. Nitrodiacet-m-toluylendiamin werden langsam auf 220 bis 230° erhitzt, und diese Temperatur wird so lange inne gehalten, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat. Der Farbstoff ist ein braungelbes Pulver, das sich in Wasser unter Zusatz von Schwefelnatrium mit gelber Farbe löst. — Ersetzt man das Toluylenderivat durch das Nitrodiacet-o-phenylendiamin, so erhält man einen Farbstoff von ganz ähnlicher Nüance und sehr ähnlichen Eigenschaften. Das Benzidin kann durch α-Naphtylamin oder analog wirkende Basen ersetzt werden.

Zur Herstellung eines gelben bis braungelben Schwefelfarbstoffs verschmelzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 143 455) p-Nitrotoluol-o-sulfamid mit Schwefel und Schwefelalkali. 8 Th. p-Nitrotoluol-o-sulfamid, 28 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium, 14 Th. Schwefel werden im Oelbad langsam, im Zeitraum einer Stunde, auf 110 bis 150° und sodann innerhalb 4 Stunden von 150° auf 200 bis 210° erhitzt. Man hält sodann auf dieser Temperatur einige Stunden, d. h. bis das Reactionsproduct fest geworden ist. Die Schmelze wird gepulvert und nochmals einige Stunden im Luftbad auf 210 bis 220° erhitzt, wobei zweckmässig gerührt wird. Die Schmelze liefert in directer Färbung ein Braungelb, das durch Behandeln mit Kupfersalzen u. s. w. in seiner Nüance stumpfer und grüner, sowie säure- und lichtecht wird.

Zur Darstellung wasserlöslicher, gelber Schwefelfarbstoffe erhitzt man nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 139 430) die durch Erhitzen von m-Toluylendiamin mit Schwefel auf Temperaturen nicht über 220° erhältlichen Schwefelkörper mit concentrirten Lösungen von Sulfiden. 50 k m-Toluylendiamin werden in 100 k Schwefel, der in einem eisernen Rührkessel zum Schmelzen gebracht ist, eingetragen. Die Masse verflüssigt sich unter Temperaturerhöhung und es entweicht reichlich Schwefelwasserstoff. Man steigert dann die Temperatur innerhalb 2 Stunden bis auf etwa 190° und unterbricht dann die Schmelze. — 100 k der so erhaltenen gepulverten Schmelze werden in eine Lösung von 90 k Schwelnatrium in 60 k Wasser bei 110° nach und nach eingetragen und bei 110 bis 120° so lange erhitzt, bis eine Probe zeigt, dass der Körper völlig löslich geworden. Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt die Lösung und fällt den gelösten Farbstoff mit Salzsäure aus. Man erhält den Farbstoff in Form eines schwerlöslichen gelben Niederschlages, den man filtrirt und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff ist bei Gegenwart von Aetzalkalien oder Alkalisulfiden leicht löslich in Wasser und

färbt ungebeizte Baumwolle in gelben Tönen von absoluter Wasch-, Walk- und Säureechtheit.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 141 576) kann die Ueberführung des unlöslichen Thioderivats des m-Toluylendiamins auch mit Hilfe von Kali- oder Natronlauge bewerkstelligt werden. Hierin liegt insofern eine Verbesserung, als beim Ansäuern der Lösung zum Zwecke der Abscheidung des Farbstoffs die heftige Schwefelwasserstoffentwickelung und eine Abscheidung von Schwefel vermieden wird. An dem Verfahren selbst wird hierbei nichts geändert und im Beispiel nur statt 90 k Schwefelnatrium 90 k Aetznatron angewendet.

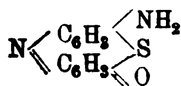
Blaue Schwefelfarbstoffe aus Dialkylamidodiphenylaminen. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 140 733) wird Pat. 134 947 (J. 1902, 197) dahin geändert, dass Homologe und Carbonsäuren, insbesondere p-Dialkylamidophenyl-p[1]-oxy-m-tolylamin, p-Dialkylamido-p[1]-oxy-diphenylamin-m[1]-carbonsäure verwendet werden. — p-Dimethylamidophenyl-p[1]-oxy-m[1]-tolylamin erhält man durch Erhitzen von salzsaurem Amido-o-kresol mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder durch Reduction des Productes der gemeinsamen Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin und o-Kresol. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 153 bis 154°. Es ist leicht löslich in Säuren und in Aetzalkalien; alkalische Lösungen färben sich an der Luft prachtvoll blau. — 25 k dieser Verbindung werden allmählich bei etwa 100° in 75 k Schwefelnatrium (kryst.), 18 k Schwefel und 10 *l* Wasser eingetragen und die Schmelze dann vorsichtig während 24 Stunden auf etwa 115° erhitzt, indem man durch Ersatz des verdampfenden Wassers den Siedepunkt auf dieser Höhe hält. Aldann wird die Schmelze in Wasser gelöst und der Farbstoff mit Kochsalz oder anderen geeigneten Salzen ausgefällt. — Einen analogen Farbstoff erhält man aus dem bei 74° schmelzenden p-Diäthylamidophenyl-p[1]-oxy-m[1]-tolylamin. — p-Diäthylamido-p[1]-oxy-diphenylamin-m[1]-carbonsäure wird analog wie die vorstehend beschriebenen Körper erhalten. Sie ist leicht löslich in reinem Wasser und bildet mit Alkalien wie mit Säuren leicht lösliche Salze. Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrates wird sie auf Zusatz von Acetat als schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver abgeschieden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 175 bis 177°. 25 k des Natriumsalzes dieser Säure werden nach und nach in das Gemisch von 50 k Schwefelnatrium (kryst.), 12,5 k Schwefel und 10 *l* Wasser eingetragen. Man erhitzt dann etwa 12 Stunden auf 115 bis 120°. Die fertige Schmelze wird entweder durch Eindampfen zur Trockne gebracht oder der reine Farbstoff in Form seiner Leukoverbindung mit Säuren aus der Lösung der Schmelze ausgefällt und diese durch Auflösen in Alkalien und Filtration gereinigt und aus der Lösung der Farbstoff durch Einleiten von Luft ausgefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bade grünlich blau. Durch Oxydation auf der Faser, z. B. durch Dämpfen bei Gegenwart von Luft oder durch Wasserstoffsuper-

oxyd, geht die Farbe in reines Blau über. — In analoger Weise wird der Farbstoff aus der bei 175 bis 177° schmelzenden Dimethylamido-p[1]-oxydiphenylamin-m[1]-carbonsäure erhalten.

Zur Darstellung reiner Schwefelfarbstoffe wird nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 140 963) das Verfahren des Pat. 132 424 (J. 1902, 210) dahin geändert, dass man aus der nach diesem Verfahren erhältlichen alkoholischen Schmelze durch vorsichtiges Abdestilliren bei etwa 80° oder im Vacuum den Alkohol zurückgewinnt und aus der wässerigen Lösung des Destillationsrückstandes die reinen Farbstoffe durch Luft oder Mineralsalze ausfällt. Die nach dem ersten Beispiel des Hauptpatentes erhaltene alkoholische Schmelze wird vom Alkohol durch Abdestilliren befreit und mit etwa 10 Th. calc. Soda (bez. Glaubersalz u. s. w.) versetzt. Die anfangs schmierige Masse wird fest und kann als solche direct in der Färberei Verwendung finden. Das erhaltene Product färbt Baumwolle in dunkelblauen Tönen. — Die durch 1- bis 3tägiges Erhitzen von 10 Th. Indophenol mit 18 Th. Polysulfid bez. 20 Th. Na_2S (kryst.) und 5 Th. Schwefel und mit Alkohol auf 120 bis 130° erhaltene Schmelze wird durch Abdestilliren vom Alkohol befreit. Der erhaltene Rückstand wird in Wasser gelöst, wenn nöthig, von ungelösten Theilen, wie Gips u. s. w., durch Filtration befreit und mit Luft behandelt. Nach einigen Stunden ist der Farbstoff in reiner Form ausgeschieden; er stellt ein blaues Pulver dar, welches in Schwefelalkalien mit blauer Farbe löslich ist und aus dieser Lösung Baumwolle direct in rein blauen Tönen anfärbt. — Man erhält auf diese Weise aus dem Indophenol aus p-Amidodimethylanilin und Phenol ein reines Blau, aus dem entsprechenden Kresolderivat ein Violett, aus dem Indophenol aus p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure und Phenol ein Blau, aus dem entsprechenden Kresolderivat ein Violett; einen ebenfalls violetten Farbstoff bekommt man aus dem Indophenol aus p-Amidophenol und m-Amidodimethylanilin.

Zur Darstellung substantiver grüner Baumwollfarbstoffe behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 138 255) Methylenviolett oder dessen Analoge mit den Salzen der Trithiokohlensäure oder der sog. Orthothiokohlensäure, zweckmässig bei Gegenwart von Schwefel. Eine Lösung von 90 Th. Natriumtetrasulfid in 240 Th. Alkohol wird mit 45 Th. Schwefelkohlenstoff versetzt und geschüttelt. Zu dem erhaltenen Reactionsgemisch fügt man 20 Th. Methylenviolett in 300 Th. heissen Alkohols hinzu. Dabei bildet sich sofort die Leukoverbindung des Methylenvioletts. Es wird alsdann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, nach einigen Stunden der kleine Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff abdestillirt und hierauf so lange mit dem Erhitzen fortgefahren, bis in einer Probe des Reactionsgemisches nur noch Spuren von Methylenviolett nachweisbar sind. Man filtrirt heiss von etwas Ungelöstem, destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrirt abermals und bläst aus dem

Filtrat den Farbstoff durch Luft aus. Hierbei fällt ein Gemisch von Farbstoff und Schwefel aus, welches direct zum Färben Verwendung finden kann. Das Gemisch löst sich in Wasser bei Gegenwart von Schwefel mit grünblauer Farbe auf und färbt ungebeizte Baumwolle in grünen Tönen an. Die Färbungen lassen sich mit den üblichen Mitteln nachbehandeln, wodurch im Allgemeinen noch kleine Nüancenverschiebungen eintreten. — Unter im Uebrigen gleichen Versuchsbedingungen lässt sich der genannte Farbstoff auch bei höherer Temperatur, z. B. etwa 120°, in geschlossenem Gefäss darstellen; die Bildung erfolgt alsdann entsprechend schneller. — Bei Anwendung von Wasser an Stelle von Alkohol muss man dafür sorgen, dass Lösung des Leukomethylenvioletts eintritt, was z. B. durch Zufügung von Schwefelalkali erreicht werden kann; doch bildet sich in diesem Falle leicht gleichzeitig eine grössere oder geringere Menge des durch Einwirkung von Alkalipolysulfid auf Methylenviolett entstehenden blauen Farbstoffs. — An Stelle von Methylenviolett lassen sich mit ähnlichem Erfolge auch dessen Analoge verwenden. Als solche kommen diejenigen Verbindungen in Betracht, die den für das Methylenviolett typischen Complex enthalten, welche also Derivate des Amidothiazons:



sind. Verwendet man z. B. an Stelle von Methylenviolett das aus p-Diäthylamidoanilinthiosulfosäure und Phenol erhältliche Diäthylamidothiazon und verfährt im Uebrigen in der beschriebenen Weise, so erhält man gleichfalls einen grünen substantiven Farbstoff, welcher sich von dem aus Methylenviolett gewonnenen kaum unterscheidet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 141 461) werden 40 Th. des nach dem französischen Pat. 308 557 aus Methylenviolett erhaltenen blauen Farbstoffes in eine heisse alkoholische Lösung von 100 Th. möglichst entwässertem Natriumtetrasulfid in 600 Th. Alkohol eingetragen. Sobald der Farbstoff sich unter gleichzeitiger Reduction mit bräunlicher Farbe aufgelöst hat, fügt man 50 Th. Schwefelkohlenstoff hinzu. Es wird alsdann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach einigen Stunden destillirt man den kleinen Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff ab und fährt hierauf so lange mit dem Erhitzen fort, bis eine Probe des Reactionsgemenges, auf Papier gegossen, nach der Oxydation durch Luft nur noch Spuren des blauen Farbstoffes anzeigt. Nunmehr wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und aus dem Filtrate der Farbstoff mit Luft ausgeblasen. — 80 Th. Methylenviolett werden mit einer Lösung von 240 Th. möglichst entwässertem Natriumtetrasulfid in 1100 Th. Spiritus so lange erhitzt, bis sich in einer Probe des Reactionsgemisches nur noch eine geringe Menge von Methylenviolett nachweisen lässt. Alsdann setzt man zu der Lösung, die jetzt die Leukoverbindung des blauen substantiven Farbstoffs enthält,

120 Th. Schwefelkohlenstoff und erhitzt weiter bis zur Bildung des grünen Farbstoffes in der oben beschriebenen Weise.

Verfahren zur Darstellung brauner, direct färbender Baumwollfarbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 138858) besteht darin, dass man 1.2.4-Dinitranilin oder das beim Dinitriren von Anilin entstehende Gemenge mit Schwefelalkalien allein oder mit Schwefel und Schwefelalkalien gleichzeitig erhitzt. In eine Mischung von 250 Th. Schwefelnatrium (kryst.) und 20 Th. Wasser, welche in einem mit Oelbad versehenen Eisenkessel auf etwa 110° erhitzt ist, trägt man allmählich 20 Th. 1.2.4-Dinitranilin ein. Man steigert die Temperatur langsam unter Rühren auf 160 bis 170° (Temperatur des Oelbades 180 bis 190°), wobei die Masse schliesslich fest wird. Nach einiger Zeit findet alsdann weitere Reaction statt, wobei die Temperatur der Masse beträchtlich steigt. Nachdem diese Reaction nachgelassen hat, was an dem Fallen der inneren Temperatur und an einer Verminderung der Gasentwickelung zu erkennen ist, wird die Schmelze zerkleinert, zunächst einige Stunden im Backofen auf etwa 220° und schliesslich auf 290 bis 300° erhitzt, bis die Farbstoffbildung nicht mehr zunimmt. — Die erhaltene Masse löst sich in Wasser mit violettbrauner Farbe und kann direct zum Färben Verwendung finden. Sie färbt ungebeizte Baumwolle in schönen kastanienbraunen Tönen an, welche eine ausgezeichnete Echtheit gegenüber Wäsche, Säuren und der Wirkung des Lichts besitzen. Die Färbungen können auf der Faser den üblichen Nachbehandlungsmethoden unterworfen werden. Während Chromkali und Essigsäure die Nüance kaum verändern, werden durch Kupfervitriol und Essigsäure dunklere, gedecktere Töne erhalten. Durch Behandlung mit Nitrosamin werden die Nüancen etwas gelber. — Verwendet man statt 250 Th. Schwefelnatrium in obigem Beispiel 60 Th. Schwefelnatrium, so erhält man einen Farbstoff, welcher auf Baumwolle ein etwas weniger rothstichiges Braun liefert. — Man trägt z. B. in eine Mischung von 250 Th. Schwefelnatrium (kryst.), 10 Th. Schwefel und 25 Th. Wasser bei etwa 100° 20 Th. 1.2.4-Dinitranilin ein und verfährt im Uebrigen, wie im vorigen Beispiel angegeben worden ist. Der so erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle in etwas gedeckteren, braunen Nüancen an, wie derjenige des ersten Beispiels. — In den obigen Beispielen lässt sich das 1.2.4-Dinitranilin mit ähnlichem Erfolg durch das rohe Dinitrirungsproduct des Anilins ersetzen.

Zur Darstellung von blauen substantiven Farbstoffen behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 141357) die aus Methylenviolett oder dessen Analogen und Chlorschwefel erhältlichen Verbindungen mit Schwefel und Schwefelalkali. 100 Th. Methylenviolett werden in 700 Th. Oleum von 23 Proc. Anhydridgehalt bei etwa + 10° in etwa 2 Stunden eingetragen. Alsdann lässt man 100 Th. Chlorschwefel zufliessen und erwärmt das Reactionsgemisch unter beständigem Rühren so lange auf etwa 30 bis 35°,

bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Absättigen der Säure beim Schütteln mit Chloroform dieses blauviolett färbt und die braunrothe Fluorescenz des Methylenvioletts verschwunden ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird die Reactionsmasse auf etwa 4000 Th. Eis gegossen, Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugegeben und der (mit Schwefel vermischte) Farbstoff abgesaugt, gewaschen, gepresst und an der Luft getrocknet. — 30 Th. des so erhaltenen Farbstoffs werden in 100 Th. Schwefelnatrium (kryst.) eingetragen, welches in einem mit Oelbad versehenen Rührkessel auf etwa 100° erwärmt ist. Sobald Lösung eingetreten ist, werden 30 Th. Schwefel zugegeben, die Schmelze wird alsdann unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 170° (Temperatur des Oelbades) möglichst rasch zur Trockne gebracht. Die erhaltene Masse kann ohne Weiteres zum Färben verwendet werden. Zweckmässiger bringt man sie jedoch mit 1500 Th. heissen Wassers in Lösung und fällt aus dieser nach dem Filtriren den Farbstoff (neben Schwefel) durch Einleiten von Luft aus. In Schwefelalkali löst er sich mit blauer bis blauvioletter Farbe auf und färbt aus der Lösung sowohl in der Kälte wie in der Wärme Baumwolle in blauen Tönen von hervorragender Echtheit an. Die Färbungen lassen sich auf der Faser den üblichen Nachbehandlungsmethoden unterwerfen, wobei mehr oder weniger beträchtliche Nüancenverschiebungen bez. klarere Nüancen erreicht werden. — 40 Th. des nach dem ersten Beispiel erhaltenen Farbstoffs werden in 120 Th. auf etwa 100° erwärmtes krystallisirtes Schwefelnatrium eingetragen, welches sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen, geschlossenen Rührkessel befindet. Die grünlichgelbe Lösung wird alsdann mit 20 Th. Schwefel versetzt und 3 bis 4 Stunden bez. so lange, bis das Ausgangsmaterial völlig oder nahezu vollständig verschwunden ist, unter gleichzeitigem Rühren im Sieden gehalten. Die Temperatur des Reactionsgemisches schwankt zwischen 110 und 115°. Zur Isolirung des Farbstoffs wird der Inhalt des Kessels mit 1500 bis 2000 Th. kochenden Wassers aufgenommen und in die Lösung nach dem Filtriren Luft eingeleitet. Hierbei fällt der Farbstoff mit Schwefel gemischt als feinpulveriger, dunkelblauer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen kupferartigen Glanz zeigt.

Zur Darstellung von violettblauen substantiven Farbstoffen behandelt dieselbe Badische Fabrik (D. R. P. Nr. 141 358) Methylenviolett oder dessen Analoge mit Chlorschwefel. 100 Th. Methylenviolett werden in 700 Th. Oleum von 23 Proc. Anhydridgehalt bei etwa + 10° in etwa 2 Stunden eingetragen. Alsdann lässt man 100 Th. Chlorschwefel zufliessen und erwärmt das Reactionsgemisch unter beständigem Rühren so lange auf etwa 30 bis 35°, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Absättigen der Säure beim Schütteln mit Chloroform dieses blauviolett färbt und die braunrothe Fluorescenz des Methylenvioletts verschwunden ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird die Reactionsmasse auf etwa 4000 Th. Eis gegossen, Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugegeben und

der (mit Schwefel vermischte) Farbstoff abgesaugt, gewaschen, gepresst und an der Luft getrocknet. — Der Farbstoff bildet ein blauviolettes, kupferglänzendes Pulver; er färbt Baumwolle am besten aus kaltem schwefelalkalischen Bade in violettblauen Tönen an. Die Färbungen lassen sich auf der Faser den üblichen Nachbehandlungsmethoden unterwerfen, doch wird hierdurch im Allgemeinen keine wesentliche Aenderung bewirkt. Dnrch Kupfervitriol und Essigsäure findet eine Erhöhung der Echtheit statt. — Durch Behandeln des Farbstoffes mit Schwefel und Schwefelalkali erhält man einen neuen substantiven Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade in mehr reinblauen Tönen anfärbt. — In obigem Beispiel kann man an Stelle von Oleum andere Lösungsmittel anwenden, wie Monohydrat, Chlorsulfonsäure, welche gleichfalls die Eigenschaft besitzen, Methylenviolett leicht zu lösen und auch Chlorschwefel ohne Zersetzung aufzunehmen.

Zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 142 155) das durch Reduction von 2.4-Dinitroacetanilid erhältliche Amido-α-methylbenzimidazol mit Schwefel und dann noch mit Schwefelalkali bez. Alkalipolysulfid. 1 Th. Amido-α-methylbenzimidazol wird mit 2 Th. Schwefel so lange bei 200 bis 230° erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung fast gänzlich aufgehört hat, wozu in der Regel etwa 2 bis 3 Stunden erforderlich sind. Die feingepulverte Schmelze bildet ein gelbliches Pulver, welches sich nahezu vollkommen in Schwefelnatrium mit gelber Farbe auflöst. Diese Lösung kann ohne weiteres zum Färben benutzt werden. Zweckmässiger jedoch trägt man 1 Th. dieser Schmelze in eine Lösung von 1 Th. Schwefelnatrium (krystallisirt) in etwa 2 Th. Wasser ein und dampft in einem im Oelbad stehenden Rührkessel zur Trockne. Die Schmelze wird hierauf gepulvert und schliesslich noch 1 bis 2 Stunden im Trockenofen bei 200 bis 230° gebacken. Der so erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bade in leuchtend gelben Tönen an. Die Färbungen zeichnen sich durch ihre Echtheitseigenschaften aus und lassen sich den üblichen Nachbehandlungsmethoden mit Metallsalzen u. s. w. unterwerfen, ohne dass die Nüance dadurch wesentlich beeinflusst würde. Auch kann der Farbstoff auf der Faser diazotirt und dann mit Phenolen oder Aminen gekuppelt werden.

Zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 144 762) m-Toluylendithioharnstoff zuerst mit Schwefel, dann mit Schwefelalkalien. In 100 Th. geschmolzenen Schwefel von etwa 140° werden 50 Th. m-Toluylendithioharnstoff so langsam eingetragen, dass die Schmelze beständig im Fluss bleibt. Bei Beginn der Reaction tritt lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung unter Schäumen ein. Die Temperatur wird dann auf etwa 190 bis 220° (Oelbad) erhöht und während etwa 12 bis 15 Stunden so gehalten, bis die

Gasentwickelung aufgehört oder doch stark nachgelassen hat. Alsdann werden 250 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium hinzugegeben, und es wird die Masse unter Umrühren bis zur Trockne bei etwa 170° eingedampft. Die trockene Schmelze bildet ein braunes Pulver und kann direct zum Färben verwendet werden. Die Schmelze löst sich schwerer in kaltem, leichter in heissem Wasser, auch ohne Zusatz von Schwefelalkali oder Soda. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in klaren gelben Tönen an.

Zur Darstellung eines substantiven schwarzen Farbstoffes behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 144 765) das aus Nitrosophenol und Chlordinitrobenzol (1.2.4) erhältliche Condensationsproduct mit Schwefel und Schwefelalkali oder ähnlich wirkenden Mitteln. 1 Th. Nitrosophenol, 1,1 Th. Natriumacetat (kryst.) und 1,7 Th. 1.2.4-Dinitrochlorbenzol werden nach einander in 10 Th. Alkohol bei etwa 50° aufgelöst. Die nach einigen Minuten beginnende krystallinische Ausscheidung des Chinonoximäthers ist nach etwa 12 Stunden beendet. Durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Alkohol, verdünnter Sodalösung und Wasser gewinnt man den Körper in guter Ausbeute und vollständig rein. Er schmilzt bei 165° unter Zersetzung. Selbstverständlich kann man die Reaction auch unter Erwärmen, z. B. auf dem Wasserbade, ausführen. 1 Th. dieser Verbindung wird allmählich in eine auf 80° erwärmte Polysulfidlösung aus 4 Th. Schwefelnatrium (kryst.), 1,2 Th. Schwefel und 2 Th. Wasser eingetragen, wobei zunächst eine orangebraune Lösung entsteht. Sobald eine Temperatur von 115° erreicht ist, wird sie so lange eingehalten, bis kein Ammoniak und Schwefelwasserstoff mehr entweicht (d. i. etwa $1^1/_2$ Stunden). In diesem Augenblicke ist die Farbstoffbildung beendet und die erhaltene Schmelze kann bei 150 bis 200° getrocknet werden. — Sie stellt eine schwarze Masse dar, welche sich mit grüner Farbe in Wasser auflöst und direct zum Färben Verwendung finden kann. Der Farbstoff kann aus der Lösung durch Säuren oder Chlorammonium gefällt werden. Er färbt Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bade grün an. Die Nüance wird beim Liegen an der Luft grünlich schwarz und durch Nachbehandlung mit Metallsalzen, wie z. B. Bichromat und Kupfersulfat, schwarz. Die erhaltenen Färbungen besitzen ausgezeichnete Echtheitseigenschaften. — Der Farbstoff unterscheidet sich von den entsprechenden, aus p-Amidophenol oder Dinitrophenol erhältlichen durch grössere Farbstärke und bessere Nüance.

Die Darstellung von Baumwolle grünfärbenden schwefelhaltigen Farbstoffen geschieht nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 138 104) durch Verschmelzen des p-Oxyphenylthioharnstoffs oder des p-Oxythiocarbanilids mit Schwefel und Schwefelnatrium. — In das geschmolzene Gemisch von 80 k Schwefelnatrium und 48 k Schwefel trägt man bei etwa 140° 16,8 k p-Oxyphenylthioharnstoff ein und steigert die Temperatur allmählich auf 180°. Bei dieser Tempe-

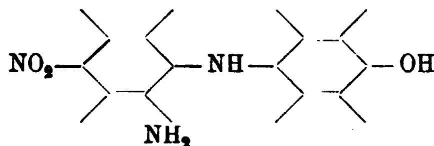
ratur hält man nun so lange, bis die Schmelze trocken geworden ist. Sie kann nach dem Pulverisiren direct zum Färben verwendet oder in der Weise gereinigt werden, dass man die Schmelze in Wasser auflöst und den Farbstoff durch Aussalzen und Einleiten von Luft wieder ausfällt. Vortheilhafter ist es, die Lösung der Schmelze durch Zusatz von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction von einem Theil des Schwefels zu befreien und aus dem Filtrate den Farbstoff durch Kochsalz auszufällen. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle in blaugrüner Nüance. — Ersetzt man den Oxyphenylthioharnstoff durch 24,3 k p-Oxythiocarbanilid, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle direct in resedagrüner Nüance, nach der Reinigung in blaugrüner Nüance anfärbt. — Diese Thioharnstoffderivate des p-Amidophenols werden entweder durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure oder Phenylsenföl auf p-Amidophenol erhalten.

Die Darstellung schwefelhaltiger substantiver Farbstoffe geschieht nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 139 429) durch Verschmelzen der Dithioharnstoffe aromatischer m-Diamine mit Schwefel und Schwefelnatrium bei Temperaturen von 190 bis 280°. In eine 160° warme Schmelze von 80 k Schwefelnatrium und 30 k Schwefel rührt man allmählich 24 k m-Phenylendiamindithioharnstoff ein. Man steigert nun allmählich die Temperatur auf etwa 200° und hält dabei so lange, bis das Reactionsproduct trocken geworden ist. Die kaltgewordene, zerkleinerte Schmelze kann direct zum Färben verwendet werden, sie ist in Wasser leicht mit dunkelgrüner Farbe löslich, die auf Zusatz von Alkalien nicht verändert wird. Kochsalz bewirkt eine Fällung, durch verdünnte Säuren wird die Farbsäure, vermischt mit Schwefel, ausgefällt. Der neue Farbstoff erzeugt auf Baumwolle in schwefelhaltigem Bade olivgrüne Nüancen von bedeutender Echtheit. — 24 k m-Toluylendiamindithioharnstoff trägt man bei 150 bis 160° in das Gemisch von 80 k Schwefelnatrium, 30 k Schwefel und etwas Wasser ein. Man steigert die Temperatur allmählich auf 220 bis 230° und hält dabei so lange, bis die Schmelze trocken geworden ist. Sie kann direct zum Färben verwendet werden; die Farbe der wässerigen Lösung ist rothbraun und wird durch Zusatz von Alkalien nicht verändert. Neutralsalze, wie Kochsalz oder Glaubersalz, bewirken eine Fällung; durch verdünnte Säuren wird die Farbsäure vermischt mit Schwefel ausgefällt. Baumwolle färbt der neue Farbstoff in lebhaften rothbraunen bis orangebraunen Tönen an. Durch eine Nachbehandlung mit Bichromat wird die Nüance der Färbungen nicht verändert, ihre Echtheit aber erhöht. — Wird in diesem Beispiel die Temperatur der Schmelze über 250° erhöht, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle in wesentlich gelberer Nüance anfärbt. Auch die Nüance dieser Färbung wird durch eine Nachbehandlung nicht verändert.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 146 914) lassen sich die Thioharnstoffderivate der Diamine mit gleichem Erfolge durch die Harnstoffderivate selbst ersetzen. Zur Darstellung des m-Toluylendiaminharn-

stoffes werden 12,2 k Toluylendiamin in der genügenden Menge warmen Wassers gelöst, hierauf mit 14,5 k Natriumacetat versetzt und unter gutem Rühren Phosgen eingeleitet. Die Abscheidung des Harnstoffes beginnt sofort. Man leitet so lange Phosgen ein, bis eine Vermehrung des Niederschlages nicht mehr erfolgt. Hierauf wird der abgeschiedene Harnstoff abgesaugt und mit warmem Wasser gut ausgewaschen. Der Harnstoff bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, sein Schmelzp. liegt über 300°. In der gleichen Weise werden die Harnstoffe aus dem m-Phenylendiamin und der 1.3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure dargestellt. Der erstere stellt ein grauweisses krystallinisches Pulver vor, das weder in verdünnten Säuren noch in verdünnten Alkalien löslich ist. Auch aus den üblichen Lösungsmitteln lässt es sich nicht umkrystallisiren. Der Harnstoff aus der m-Naphtylendiaminsulfosäure ist in warmem Wasser löslich, mit Alkalien bildet er leicht lösliche Salze. — Zur Darstellung des Farbstoffes werden 14,8 k m-Toluylendiaminharnstoff bei 150° in eine Schmelze von 80 k Schwefelnatrium und 30 k Schwefel eingerührt, die Temperatur allmählich auf 250° gebracht und so lange bei derselben gehalten, bis die Schmelze trocken geworden ist; dieselbe kann zerkleinert direct zum Färben benutzt werden. Sie ist in Wasser leicht mit brauner Farbe löslich und färbt Baumwolle in rothbrauner Nüance, die der des Farbstoffes aus dem Dithioharnstoff entspricht. — Aehnliche Resultate erhält man bei Verwendung der Harnstoffe aus dem m-Phenylendiamin und der 1.3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure. Der Farbstoff aus dem m-Phenylendiaminharnstoff stellt ein dunkelgraues Pulver vor, welches in heissem Wasser mit grünlicher Farbe löslich ist, auf Zusatz von verdünnten Säuren zur Lösung wird die Farbsäure ausgefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle in grünlichgrauen Nüancen an.

Darstellung eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffes. Nach Kalle & Cp. (D.R.P. Nr. 139 099) gibt p-Nitro-o-amido-p¹-oxy-diphenylamin



beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff ein thioharnstoffartiges Condensationsproduct. Verschmilzt man dieses Condensationsproduct mit Schwefelnatrium und Schwefel, so erhält man einen schwefelhaltigen Farbstoff, der Baumwolle in alkalischem, schwefelnatriumhaltigen Bade graugrün anfärbt. Durch Nachbehandeln mit Oxydationsmitteln, z. B. Wasserstoffsuperoxyd oder Verhängen an der Luft nimmt die Nüance eine grünblaue Farbe an, deren Echtheit durch eine weitere Nachbehandlung mit Metallsalzen, z. B. Zinntetrachlorid, ohne dass die Farbe sich

wesentlich ändert, noch bedeutend erhöht wird. — 24,3 k p-Nitro-o-amido-p¹-oxydiphenylamin werden in 2 hl Alkohol gelöst und mit 15 k Schwefelkohlenstoff 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird filtrirt und der Rückstand mit etwas Alkohol nachgewaschen. 5 k dieser Verbindung trägt man allmählich in die in einem Oelbade befindliche Schmelze von 40 k Schwefelnatrium und 24 k Schwefel ein. Die Temperatur des Oelbades ist etwa 110 bis 115°. Man steigert nun diese langsam auf etwa 145° und bringt die Schmelze, sobald sie dickflüssig geworden ist, in einen Backofen, in welchem sie bei 145° während etwa 10 Stunden zur Trockne gebracht wird. — Die trockene Schmelze kann direct zum Färben verwendet werden, sie löst sich in Wasser mit grünblauer Farbe, auf Zusatz von Schwefelnatrium schlägt die Farbe nach blau um und nimmt dann beim Kochen eine schwache hellgrüne Farbe an, die bei genügendem Luftzutritt wieder tiefblau wird. Die erhaltene Rohschmelze enthält neben dem Farbstoff noch viel Schwefelnatrium und Schwefel und ferner Nebenproducte, die sich in der Schmelze bilden. Aus diesem Rohproducte lässt sich aber in leichter, bequemer Weise ein bedeutend reineres, zum Färben besser geeignetes Product erzielen. In die Lösung von etwa 6 k der Rohschmelze in 70 *l* Wasser leitet man einen Luftstrom ein und versetzt alsdann mit Kochsalz. Sobald der gelbe Rand einer auf Papier gebrachten Probe nach kurzer Zeit verschwindet, wird filtrirt, gepresst und getrocknet. Die Dauer, bis dieser Punkt erreicht ist, beträgt 36 bis 50 Stunden. Die gereinigte Schmelze zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Rohproduct, nur färbt sie Baumwolle direkt mit blaugrüner Nüance, die durch die beschriebene Nachbehandlung in ein klares rothstichiges Blau übergeht.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 139 679) wird p-Nitro-o-amido-p¹-oxydiphenylamin durch die p-Nitro-o-amidophenylaminsalicylsäure oder die p-Nitro-o-amido-p¹-oxydiphenylaminsulfosäure ersetzt. 32 k des nitroamidophenylaminsalicylsauren Natriums werden in 3 hl verdünnten Alkohols (50proc.) gelöst und mit 15 k Schwefelkohlenstoff so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat. Aus der so erhaltenen Lösung wird durch Ansäuern die Ausfällung des Thioharnstoffes der Nitroamidooxydiphenylamincarbonsäure vervollständigt. Das Alkalisalz dieser Verbindung ist in warmem Wasser leicht, in kaltem etwas schwieriger löslich, ebenso in Alkohol. Mineralsäuren fällen den freien Thioharnstoff als gelben krystallinischen Niederschlag, der selbst in heissem Wasser unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich ist. — 5 k dieses Thioharnstoffes trägt man in das vorher geschmolzene Gemisch von 40 k Schwefelnatrium und 24 k Schwefel bei etwa 110 bis 115° ein. Man steigert alsdann die Temperatur auf etwa 150° und hält hierbei so lange (etwa 10 Stunden), bis die Schmelze trocken geworden ist. Die zerkleinerte Schmelze kann direct zum Färben verwendet werden, sie erzeugt auf Baumwolle grüngraue Nüancen. — Vortheilhaft ist es, den Farbstoff in der Weise zu reinigen, dass man ihn in Wasser löst und durch Einleiten von Luft

und Aussalzen ausfällt. In der so gereinigten Form erzeugt er auf Baumwolle graublaue Nüancen, die durch eine Nachbehandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Zinntetrachlorid in ein reines Blau übergehen und wesentlich echter werden. Aber auch die durch eine Nachbehandlung mit Bichromat erzielte Nüance zeigt einen reinen grünblauen Ton von hervorragender Echtheit. — In ähnlicher Weise kann die Nitroamidooxydiphenylaminsulfosäure verarbeitet werden; man erhält alsdann einen Farbstoff von wesentlich grünerer Nüance.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 140 792) wurde gefunden, dass die Reinigung vortheilhaft in der Weise abgeändert werden kann, dass man der Lösung der Rohschmelze in Wasser etwas Aetzalkalien, wie z. B. Natronlauge, zusetzt und alsdann durch Einleiten von Luft den Farbstoff ausfällt. 12 k der Rohschmelze werden unter Zusatz von 5 k Natronlauge von 40° B. in 50 *l* Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch 15 bis 20stündiges Einleiten von Luft der Farbstoff ausgefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen, substantiven Baumwollfarbstoffen von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 141 970) besteht darin, dass man äquimoleculare Gemische derjenigen Diphenylaminderivate mit Schwefel und Schwefelnatrium unter Zusatz von Aetzalkalien verschmilzt, die man durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) einerseits auf p-Phenylendiamin, andererseits auf p-Amidosalicylsäure bez. p-Amidophenol erhält. — Der aus 28 k p-Nitranilin und 30 k Salicylsäure erhaltene Azofarbstoff wird mit 5 hl Wasser gesättigter Kochsalzlösung angerührt und kochend mit 100 k Zinkstaub reducirt. Nach beendeter Reduction wird filtrirt, heiss ausgewaschen, das etwa 15 hl betragende Filtrat mit 80 k krystallisirtem Natriumacetat versetzt und auf 90 bis 95° erwärmt. Unter gutem Rühren werden nun allmählich 60 k Dinitrochlorbenzol eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren bei derselben Temperatur ist die Condensation beendet. Von dem in der üblichen Weise isolirten trockenen Condensationsproducte werden 35 k mit 1 hl Wasser und 6 k Natronlauge von 40° B. verrührt. Den so erhaltenen dünnen Brei lässt man nun in eine etwa 35° warme Lösung von 80 k Schwefelnatrium und 30 k Schwefel in 1 hl Wasser einlaufen. Hierbei tritt eine Temperaturerhöhung ein. Die so erhaltene dunkelbraune Lösung wird im Oelbade eingedampft, bis die Temperatur innerhalb der Schmelze auf etwa 120° gestiegen ist, und alsdann in einem auf etwa 150° erhitzten Backofen zur Trockne gebracht. Die Schmelze kann nach dem Pulverisiren direct zum Färben verwendet werden. Die wässerige Lösung des Farbstoffs zeigt eine tiefe, olivgrüne Farbe, die durch Zusatz von Aetzalkalien nach Blau umschlägt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 147 862) wird der aus 48 k p-nitranilin-o-sulfosaurem Natrium und 20 k Phenol dargestellte Farbstoff mit 200 k Eisen und 50 k Essigsäure von 50 Proc. reducirt und nach dem Entfernen des Eisens mit 10 k Natriumacetat versetzt. Unter

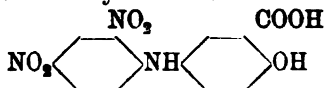
gutem Rühren werden nunmehr bei etwa 90° innerhalb 1 Stunde 80 k Dinitrochlorbenzol eingetragen und etwa 5 Stunden bei derselben Temperatur von 90° gehalten. Man lässt nun erkalten, filtrirt und trocknet das Condensationsproduct. 37,5 k des pulverisirten Condensationsproductes werden nun in 1 hl Wasser vertheilt, mit 6 k Natronlauge versetzt und in eine abgekühlte Lösung von 80 k Schwefelnatrium und 30 k Schwefel in 1 hl Wasser eingegossen. Unter spontaner Erwärmung färbt sich die Lösung dunkelbraun, man dampft sie dann im Oelbade so weit ein, dass die Temperatur innerhalb der Masse auf etwa 120° steigt. Die Farbstoffbildung ist bei dieser Temperatur bereits so gut wie beendigt. Man bringt die Masse nun in einem auf etwa 150° geheizten Ofen zur Trockne. Die gepulverte Schmelze kann direct zum Färben verwendet werden, sie erzeugt auf Baumwolle ein tiefes, echtes Schwarz. — In ähnlicher Weise wird der Farbstoff aus der p-Nitranilin-o-sulfosäure und Salicylsäure auf den Schwefelfarbstoff verarbeitet. Dieser ist in Wasser sehr leicht löslich.

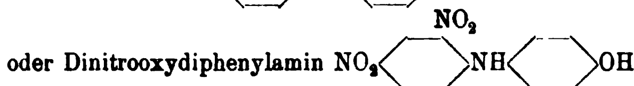
Zur Darstellung eines schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes verschmilzt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 144157) das durch Kochen von molecularen Mengen p-Nitro-o-amido-p¹-oxydiphenylamin und Nitrosodimethylanilin erhältliche Condensationsproduct mit Schwefel und Schwefelnatrium. Moleculare Mengen Nitrosodimethylanilin, salzsaures Salz und Nitroamidooxydiphenylamin werden in der fünffachen Menge Alkohol gelöst und 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die bereits während des Kochens beginnende Ausscheidung des Farbstoffes wird durch Abkühlen vervollständigt, hierauf filtrirt, zuerst mit etwas Alkohol, alsdann mit etwas verdünnter warmer Salzsäure nachgewaschen und getrocknet. 8 k des getrockneten und gepulverten Productes werden nun mit 40 k kryst. Schwefelnatrium, 16 k Schwefel und etwas Wasser verrührt und in einem Kessel langsam auf 130° erhitzt. Man hält nun die Schmelze 2 bis 3 Stunden bei 130 bis 140°. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert; sie kann direct zum Färben verwendet werden. Der Farbstoff löst sich in Wasser sehr leicht mit dunkelgrüner Farbe auf, die auf Zusatz von Aetzkalk dunkler wird; Säuren bewirken einen grünen Niederschlag.

Zur Darstellung eines schwarzen schwefelhaltigen Farbstoffs verschmilzt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 143494) die durch Condensation von o-p-Dinitrochlorbenzol mit Amidophenolsulfosäure ($NH_2 : OH : SO_3H$-1 : 4 : 2) erhältliche o-p-Dinitro-p¹-oxydiphenylamin-o¹-sulfosäure mit Schwefel und Schwefelnatrium. 38 k Amidophenolsulfosäure werden in 4 hl Wasser mittels 11 k Soda zur Lösung gebracht. Man setzt 40 k Dinitrochlorbenzol hinzu und lässt unter Kochen und Umrühren eine heisse Lösung von 12 k Soda oder die entsprechende Menge Natriumacetat in 1 hl Wasser allmählich einlaufen. Das Condensationsproduct krystallisirt zum Theil bereits während der Reaction aus und scheidet sich beim Erkalten vollständig in braunen Krystallblättchen ab. — 40 k dieses Condensationsproductes werden bei

etwa 100° in eine Lösung von etwa 80 k krystallisirtem Schwefelnatrium und 30 k Schwefel in 50 *l* Wasser nach und nach eingetragen. Die Schmelze wird dann noch auf etwa 120° erhitzt und hierauf die Reaction im Backofen bei einer von 130 bis 150° steigenden Temperatur zu Ende geführt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle tiefschwarz und hat den bisher im Handel befindlichen schwefelhaltigen Farbstoffen gegenüber den Vortheil, langsam auf die Faser zu gehen und nicht so luftempfindlich zu sein, wodurch es ermöglicht ist, mit diesem Farbstoff auch bei Luftzutritt egale Färbungen zu erzielen, also z. B. durch Umziehen der Stränge.

Zur Darstellung grünschwarzer, substantiver, schwefelhaltiger Farbstoffe unterwirft man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 144 464) das in der Wärme erhaltene Einwirkungsproduct von überschüssigem Schwefelnatrium auf o-p-Dinitrochlorbenzol vermischt mit der Dinitrophenylaminsalicylsäure



oder Dinitrooxydiphenylamin 

der Schwefelschmelze. 40 k o-p-Dinitrochlorbenzol werden unter 2 hl Wasser von 60° geschmolzen. Hierzu gibt man eine 60° warme Lösung von 150 k Schwefelnatrium in 2 hl Wasser. Man erwärmt dann etwa 2 Stunden auf 80 bis 90°. Das so entstandene Product wird abfiltrirt und ausgewaschen. Es ist in Wasser gar nicht, in verdünnten Säuren nur zum Theil beim Kochen löslich. 12 k dieses partiellen Reductionsproductes werden nun mit 22 k Dinitrophenylaminsalicylsäure innig gemischt und in eine Lösung von 80 k Schwefelnatrium und 30 k Schwefel in 1 hl Wasser bei etwa 100° eingerührt. Die Schmelze wird unter Rühren auf 120° erhitzt und sodann in einen auf dieselbe Temperatur erhitzten Backofen gebracht, in dem sie allmählich innerhalb 4 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt wird. Die so erhaltene Schmelze wird gepulvert und kann direct zum Färben verwendet werden.

Zur Darstellung olivgrüner Baumwollfarbstoffe verschmilzt K. Oehler (D. R. P. Nr. 146 064) Diformyl-m-phenylendiamin mit oder ohne Zusatz von Schwermetallsalzen mit Schwefel und Schwefelnatrium. 225 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium, 100 Th. Schwefel und 15 Th. Wasser werden bis zur vollständigen Lösung des Schwefels geschmolzen und bei 110° eine Mischung von 50 Th. Diformyl-m-phenylendiamin und 7 Th. Chlorzink eingetragen. Man erwärmt langsam bis 230° und schliesslich auf 275°, bis eine weitere Farbstoffbildung nicht mehr stattfindet. Nach dem Erkalten wird die so erhaltene Schmelze zerkleinert und kann direct zum Färben benutzt werden. Die damit erhaltene Nüance ist reiner und grüner als die der im Handel befindlichen Schwefelolive.

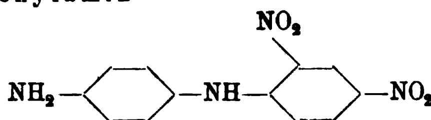
Zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen unterwirft die Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer (D. R. P. Nr. 144104) Phenole, Nitrophenole, Amidophenole und deren Sulfosäuren, Nitro- und Amidoproducte des Diphenylamins und Oxydiphenylamins sowie Diamine der Einwirkung von Thiosulfat und Aetzalkali bei Temperaturen zwischen 100 und 300°. 14,5 k p-Amidophenolchlorhydrat werden in 25 k Natronlauge von 40 Proc. und 50 k Wasser gelöst. Dazu werden 50 k Thiosulfat gegeben und die Mischung unter Rühren zur Trockne eingedampft. Das Reactionsproduct wird noch weitere 6 Stunden auf etwa 250° erhitzt und kann dann direct zum Färben verwendet werden. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tief blauschwarz an. Durch Nachchromiren wie auch durch Nachkupfern wird die Nüance etwas mehr rothstichig und tiefer. Die Färbungen zeigen die allgemeinen vorzüglichen Echtheitseigenschaften der Schwefelfarbstoffe. — Oder 19 k Amidophenolsulfosäure $OHNH_2SO_3H$ — 1.2.4, 50 k Wasser, 25 k Natronlauge von 40 Proc., 100 k Thiosulfat werden wie oben eingedampft und dann noch 6 Stunden auf 260° erhitzt. Der Farbstoff färbt grünlich schwarz, nachchromirt tiefschwarz. In Folge des hohen Gehaltes des Productes an Oxydationsproducten des Thiosulfats muss man grosse Farbstoffmengen zur Erzielung von Schwarz anwenden (etwa 40 Proc.). — Oder 14 k p-Nitrophenol, 50 k Wasser, 15 k Natronlauge von 40 Proc., 150 k Thiosulfat wie oben behandelt. Die Färbung auf Baumwolle zeigt ein neutrales Grau. — 13,8 k o-p-Dinitro-p^1-oxydiphenylamin werden in 8 k Natronlauge und 50 k Wasser gelöst, dazu werden 75 k Thiosulfat gegeben und die Mischung, wie im ersten Beispiel angegeben, weiterbehandelt. Die Färbung auf Baumwolle zeigt ein neutrales Braun.

Zur Darstellung eines braunen Schwefelfarbstoffes aus Resorcindiacetsäure wird nach Angabe der Chemischen Werke vorm. H. Byk (D. R. P. Nr. 145909) diese Säure oder ein zu ihrer Bildung geeignetes Gemisch von Resorcin und Monochloressigsäure mit Schwefel und Alkali oder Schwefel und Schwefelalkali auf Temperaturen von 200 bis 250° erhitzt. 2 Th. Resorcindiacetsäure werden mit 10 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium und 3 Th. Schwefel zusammen geschmolzen. Sobald die Masse trocken geworden ist, wird sie gepulvert und im Ofen bei beschränktem Luftzutritt auf 210 bis 220° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Vermehrung der Farbstoffbildung nicht mehr wahrzunehmen ist. Das so erhaltene Product kann direct zum Färben verwendet werden. — Oder 1 Th. Resorcin, 1,9 Th. Monochloressigsäure, 3,8 Th. Aetznatron und 20 Th. Wasser werden mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt, hierauf 4,3 Th. Schwefel zugegeben und die Mischung zur Trockne gedampft. Die trockene Masse wird alsdann im Ofen bei 215 bis 235° wie oben gebacken, bis die Farbstoffbildung beendet ist.

Zur Darstellung dunkelbrauner Schwefelfarbstoffe werden nach R. Lauch (D. R. P. Nr. 139807) Dinitranilin

($NH_2:NO_2:NO_2$ = 1:2:4 oder 1:2:6) oder Gemenge beider Dinitraniline zunächst mit Alkalimonosulfiden und dann mit Alkalipolysulfiden behandelt. 18 Th. Dinitranilin werden in eine Lösung von 75 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium und 50 Th. Wasser vorsichtig eingetragen. Es findet heftige Reaction statt. Die Temperatur steigt über 100°. Man erhitzt kurze Zeit, bis die Reaction vollendet ist und trägt jetzt 25 Th. Schwefel ein. Man kocht entweder 24 Stunden und dampft die erhaltene Lösung ein oder man erhitzt im Oelbade längere Zeit auf 120 bis 130° und trocknet zuletzt die Schmelze bei höherer Temperatur ein. Der Farbstoff fällt durch Ansäuren der gelösten Schmelze als rothbrauner Niederschlag aus, löst sich, getrocknet, in Schwefelalkalien leicht mit violettbrauner Farbe und ist schwerer löslich in kalter concentrirter Schwefelsäure. Baumwolle wird in soda- und schwefelalkalihaltigem Bade braun angefärbt; diese Färbung wird durch Nachbehandlung mit Metallsalzen wenig verändert. Für 1.2.4-Dinitranilin kann auch 1.2.6-Dinitranilin oder ein Gemenge beider Dinitraniline verwendet werden.

Das Verfahren zur Ueberführung der aus p-Amidodinitrodiphenylamin



durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien oder Schwefel und Aetzalkalien bei mittleren Temperaturen und Anwendung von Verdünnungsmitteln erhaltenen luftunbeständigen Farbstoffe in beständige, nicht mehr oxydirbare Producte, von R. Lauch (D. R. P. Nr. 140 610), ist dadurch gekennzeichnet, dass man die rohen, fein gepulverten Farbstoffe unter häufigem Wenden der Einwirkung der Luft aussetzt. — Der schwarze, beim Verschmelzen von p-Amidodinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkalien erhaltene Farbstoff wird gepulvert, in nicht zu dicken Schichten ausgebreitet, der Einwirkung der Luft ausgesetzt und wiederholt gewendet, vor allem wenn hohe Temperaturen erreicht worden sind. Der Farbstoff wird liegen gelassen, bis normales Verhalten eingetreten ist.

Zur Darstellung schwefelhaltiger, dunkelblauer bis schwarzer Baumwollfarbstoffe aus p-Amido-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin, Schwefel und Schwefelalkalien bei Gegenwart von Wasser, werden nach R. Lauch (D. R. P. Nr. 144 119) diese Stoffe auf 140 bis 180° unter Ersatz des verdampfenden Wassers oder unter Zusatz von Glycerin längere Zeit erhitzt. 36 Th. p-Amidodinitrodiphenylamin werden in eine Lösung von 180 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium, 60 Th. Schwefel, 60 Th. Wasser und 15 Th. Glycerin bei 90 bis 100° eingetragen und im Oelbad langsam auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Wassers hält sich die Schmelze etwa 2 Stunden bei 130 bis 150° flüssig und ist gut verrührbar. Das

zuerst in dicken Klumpen abgeschiedene Reactionsproduct löst sich allmählich wieder auf. Bei etwa 150° tritt unter Entwickelung von Ammoniak Erhöhung der Temperatur auf über 160° ein. Die Schmelze verdickt sich und nach einiger Zeit sinkt die Temperatur zurück unter 150°. — Zur Darstellung des dunkelblauen Farbstoffes wird die Temperatur des Oelbades, die bisher auf 150 bis 160° gehalten war, auf 170° erhöht und die Schmelze zugedeckt. Die Innentemperatur der Schmelze steigt langsam; sobald sie dauernd 160 bis 165° beträgt, wird das Erhitzen unterbrochen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fest und findet in dieser Form Verwendung. In kaltem Wasser löst sie sich mit schwarzblauer Farbe auf, auf Zusatz von Schwefelnatrium wird sie violett und reducirt. Baumwolle wird in soda- und schwefelnatriumhaltigem Bade dunkelblau angefärbt. Die Färbung wird durch Nachbehandlung mit Bichromat echter. — Wird diese Schmelze bei 160 bis 165° nicht unterbrochen, sondern weiter erhitzt (die Temperatur des Oelbades wird auf 180° erhöht), so steigt die Temperatur innerhalb 1 Stunde langsam auf etwa 170 bis 180°. Sobald die zähe Schmelze 170 bis 180° erreicht hat (je nachdem man Blauschwarz oder Grünschwarz darstellen will), wird sie unterbrochen und die Bildung des Farbstoffes als fertig angesehen. Zu langes Erhitzen bei 180° gibt unter freiwilliger Erhöhung der Innentemperatur bis zu 240° Olive.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 147 635) wird nur auf 100 bis 140° erhitzt. 36 Th. p-Amidodinitrodiphenylamin werden in einer Lösung von 180 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium, 60 Th. Schwefel, 60 Th. Wasser (bez. 180 Th. Natronlauge von 40° B. und 84 Th. Schwefel) und 36 Th. Glycerin im Oelbad bei etwa 135° erhitzt. Die dünnflüssige Schmelze verdickt sich nach einigen Stunden und gibt nach ungefähr 8- bis 12stündigem Erhitzen nach dem Erkalten eine zähe Schmelze, den blauen Farbstoff, und nach 15- bis 20stündigem Erhitzen nach dem Erkalten eine feste Schmelze, den schwarzen Farbstoff. — Längeres Erhitzen führt zu dem grünschwarzen, selbst zu dem olivgrünen Farbstoff.

Zur Darstellung von substantiven Farbstoffen erhitzt W. Epstein (D.R.P. Nr. 139 989) die p-p¹-Amidoderivate oder alkylirte p-p¹-Amidoderivate des o-Mononitrodiphenylmethans oder des o-o¹-Dinitrodiphenylmethans oder der von letzterem derivirenden Polynitrokörper mit Schwefel und Schwefelalkali. Wenn man 1 Th. Dinitrodiamidodiphenylmethan mit 2 Th. Schwefel und 5 Th. Schwefelnatrium allmählich erhitzt, so wird die Schmelze bei 150 bis 170° wasserlöslich und enthält dann einen grünlich schwarzen, substantiven Farbstoff, der aber nicht säurebeständig ist. Durch weiteres Steigern der Temperatur bis schliesslich auf 240 bis 250° geht der Farbstoff in einen dunkelbraunen, ausserordentlich echten Baumwollfarbstoff über. Derselbe Farbstoff wird erhalten, wenn man 1 Th. Mononitrodiamidodiphenylmethan mit 2 Th. Schwefel und 4 Th. Schwefelnatrium auf 240 bis 250° erhitzt. — Die gepulverte

Schmelze kann direct zum Färben benutzt werden. Sie löst sich in Wasser mit röthlich schwarzer Farbe auf. Auf Baumwolle zieht der Farbstoff aus kaltem oder heissem, kochsalzhaltigem Bade mit einem dunklen Braun auf. Durch nachträgliches Chromiren wird die Nüance nicht beeinflusst. Die Färbung bleibt auch unverändert bei Einlegen der Faser in Natronlauge oder concentrirte Salzsäure. — Erhitzt man in gleicher Weise 1 Th. Mononitrotetramethyldiamidodiphenylmethan mit 2 Th. Schwefel und 4 Th. Schwefelnatrium oder 1 Th. Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan mit 2 Th. Schwefel und 5 Th. Schwefelnatrium auf 260 bis 280°, so erhält man einen in Wasser mit röthlich brauner Farbe löslichen Farbstoff, der Baumwolle mit einem reinen und sehr echten Gelbbraun färbt.

Zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen werden nach H. Löster (D. R. P. Nr. 143 761) die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Körper vom Typus des Anilinschwarz erhältlichen Producte mit Schwefel und Schwefelalkali bei höherer Temperatur verschmolzen. 3 Th. Nitroproduct des Anilinschwarz, 1 bis 1,5 Th. Schwefel und 3 Th. Schwefelnatrium (kryst.) werden in einer Reibschale verrieben, in ein Schmelzgefäss eingetragen und im Paraffinbad auf 150° erhitzt; hierauf werden noch 2 Th. Schwefelnatrium zugesetzt und allmählich auf 250 bis 280° erhitzt, bei welcher Temperatur die Reaction vollendet ist; es entweichen hierbei erhebliche Mengen Ammoniak. In gleicher Weise werden die Farbstoffe aus den Nitroverbindungen der Oxydationsproducte des o-, m- und p-Toluidins, des Xylidins u. s. w. (techn. Xylidin), der Phenylendiamine, der Naphtylamine, des Benzidins und Tolidins hergestellt. — Zum Färben mit den erhaltenen Farbstoffen verwendet man das 20fache des Gewichtes der Waare an Wasser, das 5 g Soda auf 1 *l* enthält. Der Farbstoff wird mit 6 bis 8 Th. Wasser und 1 Th. Aetznatronlauge (40° B.) verrieben; dazu setzt man 20 Th. Natriumsulfid (kryst.). Dem Farbbad setzt man auf 1 *l* 50 g Natriumsulfat zu. Die Farbbäder werden nicht erschöpft.

Zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen erhitzt H. Löster (D. R. P. Nr. 146 915) die durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Salzgemenge von m- bez. p-Nitranilin mit Aminen (Anilin und dessen Homologe, Naphtylamine, hydroxylirte Amine, Diamine, Amidodiphenylamine u. s. w.) erhältlichen Producte mit Schwefel und Schwefelalkali oder ähnlich wirkenden Mitteln auf höhere Temperaturen. Es wird z. B. 1 Th. des Oxydationsproductes des Gemenges von p-Phenylendiamin und m-Nitranilin mit 1,5 Th. Schwefel und 3 Th. Schwefelnatrium kryst. verrieben, in ein Schmelzgefäss eingetragen und auf 150° erhitzt; hierauf werden noch 2 Th. Natriumsulfid zugegeben und die Temperatur bis auf etwa 280° gesteigert. Es entweichen reichlich Gase (Ammoniak und Schwefelwasserstoff) und ist die Reaction in etwa 3 bis 4 Stunden beendet. Man erhält eine Schmelze, die sich im Wasser mit olivebrauner Farbe löst und Baumwolle im schwefelnatrium- und hochsalzhaltigen Bade direct olivebraun färbt. In analoger Weise

werden aus den anderen Oxydationsproducten die Farbstoffe hergestellt.

Zur Darstellung von schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen werden nach Angabe der Anilinfarben- und Extract-Fabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 138839) Monoformyl- oder Diformyl-m-toluylendiamin bez. solche Formyl-nitrotoluidine, welche bei der Reduction in erstere Verbindung übergehen, mit Alkalipolysulfiden bei höherer Temperatur verschmolzen. Zu einer Lösung von 40 k Schwefel in 120 k geschmolzenem krystallisirten Schwefelnatron gibt man 40 k Diformyl-m-toluylendiamin und erhitzt in einem eisernen Rührkessel mehrere Stunden auf etwa 240°. Die erkaltete Schmelze wird alsdann gemahlen und kann direct zum Färben verwendet werden. Sie löst sich leicht in Wasser mit bräunlich orangegelber Farbe und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein lebhaftes bräunliches Gelborange. Verwendet man in diesem Beispiel Monoformyl-m-toluylendiamin, so erhält man einen etwas braungelberen Farbstoff, der im Uebrigen dieselben Reactionen zeigt.

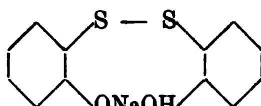
Zur Darstellung von gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen werden nach Fabriken vorm. J. R. Geigy (D. R. P. Nr. 145762) Monoformyl- oder Diformyl-m-toluylendiamin mit Schwefel bei höherer Temperatur verschmolzen. Es werden z. B. 60 k Diformyl-m-toluylendiamin und 120 k Schwefel bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwickelung auf etwa 200 bis 240° erhitzt und die erkaltete Schmelze gepulvert. Dieselbe löst sich leicht in heissem Wasser auf Zusatz von Schwefelnatrium oder Natronlauge mit goldgelber Farbe; in Alkohol ist die Schmelze unlöslich, mit conc. Schwefelsäure entsteht eine gelbliche, milchig getrübte Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser einen hellbraunen Niederschlag liefert. — Wird in diesem Beispiel die Schwefelmenge erhöht oder bei etwas höherer Temperatur verschmolzen, so erhält man einen etwas rötheren Farbstoff; umgekehrt wird bei Erniedrigung der Schwefelmenge und bei Einhaltung einer Temperatur, bei welcher eben gute Schwefelwasserstoffentwickelung stattfindet, ein etwas grünlicher gelbes Product erhalten. Monoformyl-m-toluylendiamin liefert ähnliche, aber etwas trübere Farbstoffe.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 145763) werden Monoformyl- oder Diformyl-m-Toluylendiamin zusammen mit Benzidin oder Derivaten desselben und mit Schwefel bei höherer Temperatur verschmolzen. 30 k Diformyl-m-toluylendiamin, 30 k Benzidin und 120 k Schwefel werden zusammengeschmolzen und unter Rühren bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwickelung auf etwa 210 bis 220° erhitzt, beispielsweise 5 bis 6 Stunden. Die erkaltete Schmelze wird fein gemahlen. Aus schwefelalkalihaltigem Salzbade färbt der Farbstoff ungebeizte Baumwolle in klaren, waschechten, grünstichig gelben Tönen an. — Verwendet man auf 1 Mol. Diformyl-m-toluylendiamin nur $^1/_2$ Mol. Benzidin, so resultirt ein Farbstoff, der ein etwas röthlicheres

Gelb färbt und im Uebrigen dieselben Reactionen zeigt. — 30 k Monoformyl-m-toluylendiamin, 18 k Benzidin und 90 k Schwefel werden, wie im vorigen Beispiel angegeben, verschmolzen.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 146917) werden Verbindungen aus Mono- und Diformyl-m-toluylendiamin zusammen mit m-Toluylendiamin, in molecularen Verhältnissen, der Schwefelschmelze bei höherer Temperatur unterworfen. 30 k Diformyl-m-toluylendiamin, 20 k m-Toluylendiamin und 120 k Schwefel werden bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung bei etwa 200 bis 220° verschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird fein gemahlen und kann direct als Handelsproduct dienen. Dieselbe löst sich leicht in heisser verdünnter Schwefelnatronlösung, etwas langsamer beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, mit orangelber Farbe. Der Farbstoff aus Monoformyl-m-toluylendiamin ist dem obigen sehr ähnlich.

Die Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Schwefelfarbstoffs geschieht nach Clayton Aniline Cp. (D. R. P. Nr. 140964) durch alkalische Oxydation eines aus Dimethyl-p-phenyldiaminmonothiosulfosäure und Phenol[1]-o-disulfid bestehenden Gemisches. Man löst 21 Th. des Mononatriumsalzes des Phenol-o-disulfids



in 1400 Th. Wasser und 5 Th. Natriumcarbonat und vermischt mit einer Lösung von 36 Th. Dimethyl-p-phenylendiaminmonothiosulfosäure in 1400 Th. Wasser und 25 Th. Natriumcarbonat. Darauf lässt man unter Umrühren 350 Th. Natriumhypochlorit, entsprechend 19 Th. activem Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur einlaufen. Die so erhaltene blaugrüne Lösung wird dann auf 70° erhitzt. Die Farbe schlägt nach reinblau um und es scheidet sich ein voluminöser blauer Niederschlag ab. Man macht dann neutral gegen Phenolphtaleïn, vervollständigt die Ausfällung des Farbstoffs durch Hinzufügen von etwas Salz, filtrirt und verwendet den Farbstoff entweder als Paste oder nach vorsichtigem Trocknen direct zum Färben. Er färbt ungebeizte Baumwolle bei Gegenwart von Schwefelnatrium und Kochsalz oder Sulfat u. s. w. direct leuchtend blau in licht-, walk-, säure- und alkaliechter Nüance.

3. **Farbstoffe der Benzolgruppe.** Zur Darstellung von Phenolfarbstoffen condensirt A. Weinschenk (D. R. P. Nr. 140421) Acetanilid oder die Acetylverbindung eines dem Anilin homologen aromatischen Amins bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid bez. anderweitiger Phosphorhalogenverbindungen mit einem mehrwerthigen Phenol bei höherer Temperatur. Es werden in einem geschlossenen Gefäss, welches mit einer Gasablassungsvorrichtung versehen ist, 135 Th. Acetanilid, 22 Th. Resorcin unter 15 bis 20 Th. Phosphoroxychlorid unter Druck zunächst auf etwa 115° allmählich an-

gewärmt. Alsbald bemerkt man die Bildung von Salzsäuregas, welches von Zeit zu Zeit abgelassen wird, um einer zu grossen Steigerung des Druckes vorzubeugen. Zu diesem Zweck braucht man nur dann, wenn eine Vorrichtung zur Rückflusskühlung des Phosphoroxychlorids nicht vorhanden, erkalten zu lassen, um Verluste an Condensationsmitteln zu vermeiden. Man erhitzt alsdann stets langsam unter Druck weiter. Bereits bei etwa 150° findet allmählich Farbstoffbildung statt, welche bei etwa 200° vollendet wird. Auf letzterer Temperatur hält man das Ganze schliesslich noch etwa 6 Stunden. Nach dem Erkalten wird die dunkle Schmelze mit Wasser digerirt oder mit warmer alkoholischer Salzsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt der Farbstoff bei Zusatz von Natriumacetat oder von viel Wasser mit dunkelbrauner Farbe aus. Auf Wolle erzielt man in essigsaurem Bade, welches Ammonacetat enthält, braune Nüancen. — Oder etwa 14,9 Th. Acet-p-toluid werden mit 25,2 Th. Pyrogallol und etwa 15 bis 20 Th. Phosphoroxychlorid zusammen unter Einhaltung der im vorigen Beispiel gegebenen Bedingungen verarbeitet. Auf mit Thonerde gebeiztem Stoff erzielt man rothe, auf Chrombeize violette Töne.

Zur Darstellung von nachchromirbaren bez. nachkupferungsfähigen Farbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle bei Gegenwart von Alkali und Reductionsmitteln, wie Schwefelnatrium, Glukose, substantiv anfärben, behandelt G. Tschörner (D. R. P. Nr. 138 147) o. p-Diamidophenol oder p-Amidophenol in Form ihrer Salze in wässeriger Lösung mit sauren Oxydationsmitteln, vorzüglich Persulfaten oder Eisenchlorid. 10 Th. salzsaures Diamidophenol werden in 100 Th. kalten Wassers gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 15 Th. Ammoniumpersulfat 95proc. (= $1^1/_4$ O) in 100 Th. eiskalten Wassers versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf 35 bis 40°. Nach etwa 4 Stunden wird im Wasserbad auf etwa 50° erwärmt, der gebildete Farbstoff abfiltrirt und mit etwa 50° heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigt. Man presst und trocknet. — In eine Lösung von 20 Th. salzsauren Diamidophenols in 200 Th. kalten Wassers werden 179 Th. Eisenchloridlösung von 24 Proc. Fe_2Cl_6 (entsprechend $1^1/_3$ O) unter Rühren zugegeben. Nach 4 Stunden wird noch 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, der gebildete Farbstoff wird heiss abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen, gepresst und getrocknet. — 20 Th. p-Amidophenolchlorhydrat werden in etwa 100 Th. Wasser kalt gelöst und unter Rühren eine Lösung von 14 Th. Eisenchlorid in etwa 100 Th. Wasser zugegeben. Man lässt 2 Stunden stehen, erwärmt sodann 1 Stunde im Wasserbade, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht und trocknet. Das Filtrat wird, sofern es noch Farbstoff in Lösung enthält, mit Salzsäure gefällt.

Zur Darstellung von Tetrabromderivaten des β-Nitrofluoresceïns lassen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 139 428) auf das durch Verschmelzen der β-Nitrophtalsäure mit Resorcin erhältliche β-Nitrofluoresceïn Brom in offenen oder geschlossenen Gefässen in

wässeriger oder alkoholischer Lösung u. U. bei Gegenwart von Säuren derart einwirken, dass 4 Atome Brom in das Molecül des β-Nitrofluoresceïns eintreten. 370 k β-Nitrofluoresceïn werden in Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Unter gutem Rühren lässt man nun in die kalte Lösung langsam 780 k Brom zulaufen. Nach einigem Stehen giesst man das Reactionsproduct in Wasser, filtrirt das abgeschiedene Nitrotetrabromfluoresceïn ab und wäscht mit Wasser gut aus. Es bildet ein zinnoberrothes Pulver, welches man behufs Ueberführung in ein wasserlösliches Salz in Wasser suspendirt und mit Ammoniak, etwa 100 k bis zur vollständigen Lösung versetzt und hierauf vorsichtig zur Trockne eindampft. Der Farbstoff ist in Wasser und ebenso in Alkohol leicht mit rother Farbe löslich, verdünnte Lösungen zeigen eine lebhafte grüne Fluorescenz; er färbt Baumwolle blaustichig roth, mit Thonerde und Baryumsalzen gibt er werthvolle Lacke. Die kalte Lösung von 180 k β-Nitrofluoresceïn in etwa 40 hl Alkohol versetzt man mit 380 k Brom und 50 k concentrirter Schwefelsäure, worauf man das Gemisch in einem geschlossenen Apparate 10 bis 12 Stunden auf 95 bis 100° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Farbstoff aus der Lösung vollständig auskrystallisirt. Er zeigt die gleichen Eigenschaften wie der vorige.

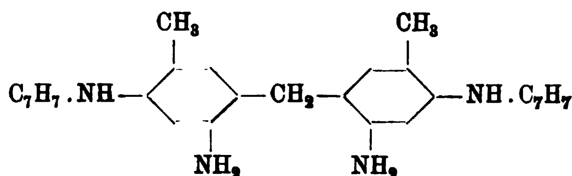
Zur Darstellung von Arylderivaten alkylirter Isorosinduline (Neutralblaufarbstoffe) erhitzen Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 142 947) die durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf alkylirte Isorosinduline erhältlichen Zwischenproducte mit aromatischen Aminen mit oder ohne Zuhilfenahme von Condensationsmitteln. (I) 10 k Dimethylneutralblau (erhalten aus Nitrosodimethylanilin und Phenyl-β-naphtylamin) werden in 160 *l* Alkohol gelöst und eine Lösung von 30 k krystallisirtem Schwefelnatrium in 160 *l* Alkohol hinzugegeben. Nach einigen Stunden wird der gebildete Niederschlag abfiltrirt, mit etwas Alkohol gewaschen und getrocknet. — (II) 11 k des Neutralblaufarbstoffes aus Nitrosodiäthylanilin und o-Tolyl-β-naphtylamin werden in 160 *l* Alkohol gelöst und 30 k krystallisirtes Schwefelnatrium gelöst in 160 *l* Alkohol eingetragen. Nach kurzer Zeit scheiden sich bronzeglänzende Krystalle des Condensationsproductes aus. — (III) 10 k des so erhaltenen Körpers werden mit 30 k Anilin und 15 k Anilinchlorhydrat etwa 6 Stunden auf 140° erhitzt, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat. Man extrahirt alsdann das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure. Der Rückstand kann unmittelbar verwendet oder in der Weise gereinigt werden, dass man ihn unter Zusatz von Essigsäure löst und aus der Lösung mit Salzwasser ausfällt. — (IV) 10 k des nach Beispiel II erhaltenen Körpers werden mit 25 k Acet-p-phenylendiamin und 12,5 k salzsaurem p-Phenylendiamin etwa 4 Stunden auf 165 bis 170° erhitzt. Nach beendigter Schwefelwasserstoffentwickelung wird mit verdünnter Salzsäure aufgekocht und nach dem Erkalten der Lösung der abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. — (V) 10 k des nach Beispiel I erhaltenen Körpers werden

mit 25 k p-Phenylendiamin und 12,5 k salzsaurem p-Phenylendiamin 6 Stunden auf 170° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie im Beispiel IV angegeben. Der Farbstoff wird in Form eines kupferglänzenden Krystallpulvers erhalten. — (VI) 10 k des nach Beispiel III erhaltenen Productes werden mit 70 k rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3-Gehalt 2 Stunden auf 60° erwärmt. Die fertige Sulfirung wird mit Eis verdünnt und die schwerlösliche Sulfosäure des Farbstoffes abfiltrirt. Dieselbe löst sich leicht in Alkalien mit lebhaft violetter Farbe. Der Farbstoff färbt Wolle dunkelblau mit röthlichem Ton. — Werden in gleicher Weise die Producte der Beispiele IV und V sulfirt, so erhält man mehr grünstichige Farbstoffe. Untereinander zeigen die einzelnen Farbstoffe hinsichtlich ihrer färberischen und sonstigen Eigenschaften keine wesentlichen Unterschiede.

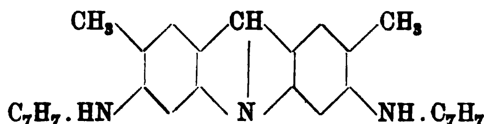
Echte blaue wasserlösliche Farbstoffe aus den Arylfluorindinen und Arylisofluorindinen erhält man nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 142 565) durch Behandeln dieser Körper mit Alkylirungsmitteln. 22 k Diphenylfluorindin (Ber. deutsch. 23, 2790; 29, 1251) werden in 150 k Nitrobenzol heiss gelöst und zu der tiefrothen Lösung bei 150° 16 k Dimethylsulfat hinzugegeben. Die Farbe der Lösung geht in Blau über und es beginnt die Ausscheidung des methylschwefelsauren Salzes des alkylirten Farbstoffs. Sobald die Reaction beendet ist, destillirt man das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab, versetzt die dunkelblaue zurückbleibende Lösung mit etwas Soda, um etwa unangegriffenes Ausgangsmaterial auszufällen, filtrirt und fällt den Farbstoff mit Kochsalz oder Chlorzink aus. Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser mit blauer Farbe, die durch Ammoniak nicht geändert wird; er färbt tannirte Baumwolle lebhaft blau; die Färbungen sind wasch- und lichtecht. — 10 k Di-p-tolylfluorindin werden in 80 k Nitrobenzol kochend gelöst und bei 160° 10 k p-Toluolsulfosäureester hinzugegeben. Nach etwa zwölfstündiger Einwirkung bei 150° ist die Reaction beendet. Man verfährt dann weiter wie vorhin angegeben. Der Farbstoff zeigt die gleichen Eigenschaften wie die Diphenylverbindung. — Das Di-p-tolylfluorindin wird aus o-Amidophenyl-p-tolylamin nach demselben Verfahren gewonnen, welches zur Darstellung des Diphenylfluorindins aus o-Amidodiphenylamin dient (Ber. deutsch. 29, 1252).

Darstellung eines gelben Farbstoffes der Acridinreihe. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 141 297) haben gefunden, dass die Disulfosäure des Dibenzylacridingelbs ein sehr werthvoller Farbstoff ist. Er liefert auf Wolle, Seide und Leder sehr klare gelbe Töne und zeichnet sich besonders durch eine sehr leichte Löslichkeit aus. Eine besondere Bedeutung kommt ihm auch noch deshalb zu, weil er die Fähigkeit besitzt, sich in schwefelsaurer Lösung mit anderen sauren Lederfarbstoffen combiniren zu lassen, eine Eigenschaft, die den bisher in der Lederfärberei verwendeten basischen Acridinfarbstoffen nicht zukommt. — Zur Darstellung dieser neuen Farbstoffsulfosäure behandelt man entweder das symmetrische Dibenzyl-

acridingelb (bez. dessen Leukoverbindung) mit sulfirenden Mitteln, oder führt die Disulfosäure des Dibenzyltetraamidoditolylmethans:



in üblicher Weise durch Ammoniakabspaltung und Oxydation in den Acridinfarbstoff über. Das Dibenzylacridingelb der Formel:



(bez. dessen Leukoverbindung) kann man in der Weise erhalten, dass man 2 Mol. des Monobenzyl-m-toluylendiamins mit 1 Mol. Formaldehyd condensirt. Das Monobenzyl-m-toluylendiamin kann man in der Weise erhalten, dass man das p-Nitro-o-toluidin benzylirt und das so erhaltene p-Nitrobenzyl-o-toluidin (vom Schmelzp. 124°) reducirt. — 42,4 k des Monobenzyl-m-toluylendiamins (vom Schmelzp. 80°) werden in 2 hl 5proc. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 7,5 k 40proc. Formaldehydlösung versetzt und bis zur Beendigung der Condensation stehen gelassen. Darauf wird mit Alkali übersättigt, wobei sich das gebildete Dibenzyltetraamidoditolylmethan als farbloser Niederschlag ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Base in Blättchen vom Schmelzp. 157°. — Zur Ueberführung der Base in das Acridin werden 43,6 k der Base in 400 k 25proc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung 7 Stunden im verbleiten Druckkessel auf etwa 160° erhitzt. Hierbei scheidet sich das Acridin als Gemenge der Leukoverbindung und des Farbstoffs in Form einer rothgefärbten Krystallmasse aus. Nachdem die Mutterlauge entfernt ist, wird das Acridin getrocknet, fein gepulvert und in die sechsfache Menge einer rauchenden Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydrid unter Rühren und Kühlen eingetragen. Sobald eine Probe sich in Alkali glatt löst, giesst man die Sulfirungsmasse auf Eis, wobei sich die Farbstoffdisulfosäure als rothes Pulver abscheidet. Eine Oxydation ist in den meisten Fällen nicht erforderlich, da der Leukokörper durch die oxydirende Wirkung des Schwefelsäureanhydrids bereits vollständig in den Farbstoff übergeführt ist. Die so erhaltene Farbstoffsulfosäure ist in Wasser leicht mit klarer gelber Farbe löslich, sie färbt Wolle und Leder in schwefelsaurer oder neutraler Lösung in sehr klaren gelben, gleichmässigen Tönen an; die Ausfärbungen sind alkali- und säureecht.

Zur Darstellung von leicht löslichen Salzen des Acridinfarbstoffes behandeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 140 848) diesen Farbstoff entweder in Form der Base mit einbasischen Fettsäuren oder in Form der Salze mit den entsprechenden fettsauren Salzen. — 24 k der aus den Salzen des Acridingelbs (Pat. 52 324) durch Behandeln mit Alkalien erhältlichen Farbbase werden mit 100 k 5proc. Ameisensäure fein verrieben und unter gutem Rühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das ameisensaure Salz bleibt als gelbbraune, in heissem Wasser sehr leicht lösliche Masse zurück. — 30 k Acridingelb in Form des salzsauren Salzes werden in 3 hl Wasser suspendirt und unter Kochen mit einer Lösung von 30 k krystallisirtem Natriumacetat in 1 hl Wasser versetzt. Nach einstündigem Erhitzen lässt man erkalten und saugt das in Folge der anwesenden Salze vollständig ausgeschiedene Acetat ab. Das Acetat ist nicht ganz so leicht löslich wie das Formiat. — Ein gleiches Verhalten zeigen die übrigen einbasischen Fettsäuren, wie Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Glykolsäure, Milchsäure u. s. w.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 142 453) wurde gefunden, dass man mit Hilfe des gleichen Verfahrens den noch wesentlich schwerer löslichen analogen Acridinfarbstoff, nämlich das aus m-Toluylendiamin und Benzaldehyd entstehende Phenylacridingelb („Benzoflavin“) in leicht lösliche Salze überführen kann. — 35 k des nach Pat. 43 714 erhältlichen salzsauren Salzes des Benzoflavins werden mit Wasser angeschlämmt und dann in 5 hl kochender 8proc. Natriumacetatlösung unter Rühren eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen lässt man erkalten und filtrirt ab. Das so erhaltene Acetat ist ein gelbbraunes Pulver, das in heissem Wasser ganz bedeutend leichter löslich ist, als das Ausgangsmaterial. — 32 k der z. B. aus dem salzsauren Salz durch Umsetzen mit Alkalien erhältlichen Farbbase des Benzoflavins werden mit 90 *l* einer 10proc. Milchsäurelösung sorgfältig verrührt und die Mischung darauf zur Trockne verdampft. — In analoger Weise kann man zur Darstellung der Salze anderer einbasischer Fettsäuren verfahren.

Darstellung phosphinähnlicher Acridinfarbstoffe. Das Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 144 092) änderte das Verfahren des Pat. 79 703 (J. 1895, 637) dahin, dass als Alkylirungsmittel Acetaldehyd in Gegenwart von Mineralsäuren benutzt wird. 100 k Acridingelb (Farbbase) werden in etwa 10 hl Wasser unter Zusatz von 90 k Salzsäure von 30 Proc. suspendirt, 36 k Acetaldehyd von 50 Proc. zugefügt und die Mischung mit Dampf unter Rühren langsam auf 70 bis 80° erhitzt. Das Acridingelb verschwindet nach und nach und man erhält eine tief orange gefärbte Lösung. Man lässt erkalten, filtrirt und fällt den Farbstoff mittels Kochsalz und Chlorzink aus. Er bildet getrocknet ein braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung ist orange gefärbt und zeigt gelbgrüne Fluorescenz. Tannirte Baumwolle sowie Leder werden in klaren, phosphinähnlichen Orangenüancen angefärbt. — Ersetzt man in

vorstehendem Beispiel das Acridingelb durch Benzoflavin (Diamidoditolylphenylacridin), so entsteht ein Farbstoff von rothstichigerer Nüance, der aber im Uebrigen ähnliches chemisches Verhalten zeigt.

Zur Darstellung von am Methankohlenstoff methylirten Acridinfarbstoffen werden von der Gesellschaft für chemische Industrie Basel (D. R. P. Nr. 143 893) die durch Condensation von 1 Mol. Acetaldehyd mit 2 Mol. Metadiamin in alkoholischer oder wässeriger Lösung in Gegenwart von Säuren erhältlichen Tetraamidodialphylmethylmethanbasen mit Ammoniak abspaltenden Mitteln mit oder ohne Anwendung von Druckgefässen auf höhere Temperatur erhitzt. 25 Th. m-Toluylendiamin werden in ungefähr 5 hl Wasser unter Zusatz von 10 Th. concentrirter Schwefelsäure oder der entsprechenden Menge Salzsäure gelöst, die Lösung mittels Eis auf 5 bis 10° abgekühlt und unter Rühren langsam 4,4 Th. Acetaldehyd zugefügt. Man lässt einige Zeit stehen und scheidet dann das Condensationsproduct durch Neutralisiren mittels Natronlauge ab. Behufs Ueberführung in den entsprechenden Farbstoff wird die abgeschiedene Methanbase mit ungefähr der 6- bis 8fachen Menge einer verdünnten Schwefelsäure von 20 Proc. oder eines anderen Condensationsmittels, wie Salzsäure, Chlorzink u. s. w., längere Zeit erwärmt. Die Ammoniakabspaltung erfolgt schon bei Wasserbadtemperatur im offenen Gefäss, glatter und rascher jedoch bei ungefähr 4stündigem Erhitzen im Autoclaven auf 130 bis 150°. Der noch heisse Autoclaveninhalt bildet eine intensiv orange gefärbte Lösung, welche beim Erkalten zu einem Brei von rothbraunen, glitzernden Nädelchen erstarrt. Diese stellen das Sulfat des neuen Acridinfarbstoffes dar. Man filtrirt sie ab, wäscht mit Salzwasser nach, presst und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein orange gefärbtes Pulver, welches sich im Gegensatz zu „Acridingelb“, dessen Sulfat in Wasser praktisch unlöslich ist, schon in kaltem Wasser leicht, sehr leicht in heissem Wasser mit gelber Farbe und intensiver gelbgrüner Fluorescenz löst. Auf Zusatz von Schwefelsäure krystallisirt der Farbstoff selbst aus ziemlich verdünnten Lösungen nach einiger Zeit in Form von rothbraunen feinen Nädelchen wieder aus. Tannirte Baumwolle wird in klaren, grünstichig gelben Nüancen angefärbt, ebenso Leder.

Zur Herstellung benzin- und fettlöslicher Farbstoffe setzen Gronewald & Stommel (D. R. P. Nr. 147 362) basische Farbstoffe bez. deren Salze mit den gemäss Pat. 92 017 erhältlichen wasserhaltigen sauren ölsauren Salzen um. 75 k wasserhaltiges saures Natriumoleat werden im Rührkessel mit indirectem Dampf geschmolzen. In die geschmolzene Seife rührt man 25 k pulverisirtes Fuchsin ein und lässt das Rührwerk gehen, bis die Mischung auf 50° erkaltet ist. — 15 k wasserhaltiges saures Oleat und 60 k Japanwachs werden geschmolzen, in die Mischung 25 k Nigrosin spritlöslich eingetragen und gerührt wie oben. — Statt fertige Seife zu verflüssigen, kann dieselbe zweckmässig auch für jeden Fall neu hergestellt und noch

flüssig weiter verarbeitet werden. — Das neue Verfahren ist weit billiger und einfacher ausführbar als die älteren, da nach demselben die wasserhaltige saure Seife, ein fabrikmässig hergestellter Handelsartikel, nur geschmolzen und mit dem gepulverten, wasserlöslichen Farbstoffe vermischt zu werden braucht. Mit der Mischung ist die chemische Reaction vollendet und das Product fertig gestellt. Die so erhaltenen Farbstoffe sind in Fetten und Fettlösungsmitteln leicht löslich, und die Lösung zeigt nur geringe Verunreinigungen.

Protocatechualdehydfarbstoffe untersuchte C. Liebermann (Ber. deutsch. 1903, 2913). Aus dem Condensationsproduct des Protocatechualdehyds mit Dimethyl-m-amidophenol erhält man, je nachdem man mit Mangan- (bez. Blei-) Superoxyd oder mit concentrirter Schwefelsäure oxydirt, zwei verschiedene Farbstoffe, von denen der auf letzterem Wege erhaltene dem vom Benzaldehyd stammenden Rosaminfarbstoff entspricht, und wie dieser roth und ausgezeichnet fluorescirend ist. Der zweite, mittels der Superoxydmethode dargestellte Farbstoff ist gleichfalls roth, aber von ersterem sehr leicht durch den Mangel jeglicher Fluorescenz unterscheidbar. Diese sämmtlichen Farbstoffe färben Seide direct mit dem angegebenen Farbenton; sie besitzen aber ferner sämmtlich die neue Eigenschaft, auf der indifferenten Pflanzenfaser (Baumwolle) die gewöhnlichen oxydischen Beizen in intensivster Weise, der Dimethyl- (Diäthyl-) Anilinfarbstoff blau, der rosaminähnliche Farbstoff roth und der rothe, nicht fluorescirende Dimethylamidophenolfarbstoff Thonerdebeize roth, Eisenbeize violett zu färben. Das Färbeverhalten gegen die oxydischen Beizen ist lediglich durch die Protocatechuhydroxyle veranlasst.

Nebenproducte der Anilinfabrikation. F. B. Ahrens und W. Blümel (Ber. deutsch. 1903, 2713) isolirten aus einem neutralen Oel, welches aus dem mit Salzsäure behandelten Vorlauf von der sog. Trockendestillation des Anilins gewonnen war: Methyl-α-Methylbutyl-Keton, $CH_3.CO.CH(CH_3)C_3H_7$.

Die Constitution des Rosanilins und des Pararosanilins bespricht W. Jennings (Ber. deutsch. 1903, 4022), — H. Decker (das. S. 2886) Nitrophenolfarbstoffe, — E. Vongerichten (Z. Farben. 1903, 249) Reactionen der Di- und Triphenylmethangruppen.

4. **Naphtalin- und Anthracenfarbstoffe.** Die Darstellung gelber Farbstoffe der Acridinreihe geschieht nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P.Nr. 141 356) durch Erhitzen der Phtalylverbindungen des m-Phenylendiamins oder m-Toluylendiamins mit m-Phenylendiamin- oder m-Toluylendiaminbase bei Gegenwart des Chlorhydrats des betreffenden Diamins, mit oder ohne Zusatz eines Condensationsmittels, wie Chlorzink, auf Temperaturen bis etwa 220°. — 25 Th. Monophtalyltoluylendiamin (Schmelzp. 192°), 18 Th. m-Toluylendiaminbase, 10 Th. m-Toluylendiaminchlorhydrat und 14 Th. Chlorzink werden in einem emaillirten eisernen, im Oelbad sitzenden Rührkessel

zusammengeschmolzen und 4 bis 6 Stunden auf 200 bis 210° unter Rühren erhitzt. Die nach dem Erkalten erstarrte, grünschwarze, metallglänzende Schmelze wird gepulvert und zur Entfernung des Chlorzinks mit 400 Th. schwach salzsäurehaltigem Wasser bei 50 bis 60° extrahirt. Der Rückstand wird mit 1000 Th. Wasser unter Zusatz von 30 Th. Salzsäure 20° B. aufgekocht, wobei der Farbstoff in Lösung geht. Nach dem Abkühlen und Filtriren der lauwarmen Lösung fällt man den Farbstoff durch Kochsalz, schmilzt den Niederschlag durch Erwärmen und trocknet ihn nach Entfernung der Mutterlauge auf dem Wasserbad. — Der Farbstoff bildet gemahlen ein braunes, in Wasser und in Alkohol mit orangegelber Farbe lösliches Pulver. Die Lösungen besitzen moosgrüne Fluorescenz.

Darstellung von Halogenderivaten der Anthrachinonreihe. Dieselbe Badische Fabrik (D. R. P. Nr. 138 166) ändert das Pat. 106 227) dahin ab, dass an Stelle der alphylirten Amidoanthrachinone hier die aus Nitroanthrachinonderivaten und Sulfosäuren aromatischer Amine entstehenden Sulfoalphylamidoanthrachinonderivate mit Halogenen oder mit Halogen entwickelnden Mitteln behandelt werden. Es wird z. B. 1 Th. des nach Pat. 137 566 (J. 1902, 237) aus technisch reinem 1.5-Dinitroanthrachinon und sulfanilsaurem Natron erhaltenen Farbstoffs in 30 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und mit 3 Th. Brom versetzt; nach 24stündigem Rühren wird das gebildete Bromid durch Kochsalz gefällt. — 10 Th. der nach Pat. 137 566 aus roher Mononitroanthrachinonsulfosäure und sulfanilsaurem Natron erhaltenen Farbstoffsulfosäure werden in 200 Th. Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 8 Th. Brom behandelt. Die Isolirung des Bromids geschieht durch Aussalzen. In analoger Weise verfährt man bei Anwendung der Farbstoffsulfosäuren, welche durch Condensation von β-Nitroanthrachinonsulfosäure und Sulfanilsäure oder von Nitroanthrachinonsulfosäure und Metanilsäure gewonnen werden. — Oder 10 Th. rohe Nitroanthrachinonsulfosäure werden mit 6,5 Th. sulfanilsaurem Natron und 50 Th. Wasser im Autoclaven bis zur Beendigung der Farbstoffbildung erhitzt. Die erkaltete Reactionsmasse wird in 160 Th. concentrirter Salzsäure gelöst und langsam bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur eine Lösung von 2,4 Th. chlorsaurem Kali in 40 Th. Wasser zulaufen gelassen. Das gebildete Chlorid wird nach 24 Stunden ausgesalzen.

Ein weiterer Zusatz (D. R. P. Nr. 138 542) betrifft die Abänderung des Verfahrens des Pat. 109 261 dahin, dass statt der dort verwendeten Halogenderivate hier die nach Pat. 138 166 erhältlichen Halogenderivate mit aromatischen Aminen condensirt, und die erhaltenen Condensationsproducte u. U. noch sulfirt werden. 5 Th. Bromsulfanilidoanthrachinonsulfosäure, dargestellt nach Pat. 138 166, werden mit 2,5 Th. p-Toluidin und 10 Th. 20proc. Calciumacetatlösung sowie 65 Th. Wasser im emaillirten Autoclaven auf 180 bis 200° so lange erhitzt, bis keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr erfolgt. Die Reactionsmasse wird

mit Alkohol extrahirt. — Als schwer löslich bleibt im Rückstand ein Farbstoff; in Lösung geht ein Product, welches beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallinisch ausfällt. — 1 Th. Chlorsulfanilidoanthrachinonsulfosäure, erhalten nach Pat. 138 166, wird mit 1 Th. Anilin und 5 Th. Wasser im Autoclaven auf 180° erhitzt und weiter behandelt, wie angegeben. Auch hier entstehen zwei Farbstoffe, ein in Alkohol schwer und ein leichter löslicher.

Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 138 167) ist im Pat. 129 845 (J. 1902, 228) ein blauer Farbstoff der Anthracenreihe beschrieben, welcher durch Einwirkung von schmelzenden Alkalien auf β-Amidoanthrachinon entsteht und unter der Bezeichnung „Indanthren“ im Handel befindlich ist. Die mit Indanthren hergestellten, sehr werthvollen, reinen und lichtechten Färbungen besitzen die Eigenschaft, bei der Behandlung mit Chlor nach Grün umzuschlagen; die ursprüngliche Färbung lässt sich zwar durch Reductionsmittel leicht regeneriren, immerhin aber wird durch jene Eigenthümlichkeit des Farbstoffs dessen Verwendung für bestimmte Zwecke erschwert. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dass sich aus diesem Farbstoff durch Behandlung mit Halogenen oder halogenentwickelnden Mitteln Halogenderivate darstellen lassen, welche im Allgemeinen der Muttersubstanz sehr ähnlich sind, jedoch die werthvolle Eigenschaft besitzen, vollkommen chlorechte Färbungen zu liefern. — 10 k des Farbstoffs des Pat. 129 845 (J. 1902, 228) werden in 200 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst, auf 60 bis 80° erhitzt und unter Rühren mit 6 k Brom versetzt. Man hält bei dieser Temperatur noch weitere 15 bis 20 Stunden, giesst hierauf in Wasser und filtrirt ab. Anstatt die Bromirung in Schwefelsäure auszuführen, kann man auch nach den anderen üblichen Halogenisirungsmethoden verfahren. Das erhaltene Bromderivat zeigt im Wesentlichen dieselben färberischen Eigenschaften und ähnliche chemische Reactionen, wie das Indanthren selbst. — In analoger Weise verfährt man, wenn man an Stelle von Brom ein anderes Halogen verwendet. Die erhaltenen Farbstoffe sind dem Bromderivat im Allgemeinen ähnlich.

Eine Abänderung des im Pat. 136 015 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung eines gelben Farbstoffes der Anthracenreihe derselben Badischen Fabrik (D. R. P. Nr. 138 119) besteht darin, dass man an Stelle von Aluminiumchlorid hier Antimonpentachlorid in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels verwendet. — 35 k Antimonpentachlorid werden in 100 k Nitrobenzol bei 60 bis 80° gelöst, in diese Lösung 10 k β-Amidoanthrachinon langsam eingetragen und dann eine Stunde lang gekocht. Beim Abkühlen der gelbbraunen Lösung scheidet sich der entstandene gelbe Farbstoff in Form gut ausgebildeter gelber Nadeln aus, die abfiltrirt und gewaschen werden. Der erhaltene Farbstoff ist rein und kann direct zum Drucken und Färben verwendet werden.

Farbstoffe der Anthracenreihe. Dieselbe Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 139 633) hat gefunden, dass β-Amidoanthrachinon bei Oxydation mit Chromsäure direct in die im Pat. 129 845 genannten Farbstoffe übergeführt werden kann, und zwar entsteht ein Gemisch des blauen und gelben Farbkörpers. — In eine Lösung von 40 k Kaliumbichromat in 5 hl Wasser wird bei 40 bis 50° unter Umrühren eine Lösung von 10 k β-Amidoanthrachinon in 250 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen. Das heisse Gemisch wird während $^1/_4$ Stunde gekocht, der abgeschiedene gelbgrüne Niederschlag dann filtrirt und ausgewaschen. Der Farbstoff kann in dieser Form direct in der Küpe ausgefärbt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 141 355) behandelt man β-Amidoanthrachinon statt mit Chromsäure mit sonstigen sauren Oxydationsmitteln. — In 150 k Schwefelsäure 66° B. und 10 k β-Amidoanthrachinon werden bei 80 bis 100° 14 k Braunstein (80proc.) eingetragen. Es wird während 10 Stunden gerührt, dann in Wasser eingetragen, filtrirt und neutral gewaschen. Wird die Reaction unter Anwendung von Borsäure, z. B. hier 10 k, ausgeführt, so erhält man insofern ein etwas besseres Resultat, als klarer färbende Farbstoffe erzielt werden. Durch Ausziehen mit Alkohol kann der Farbstoff von Beimengungen befreit werden. Der gebildete Farbstoff färbt Baumwolle ebenfalls in grünen Tönen an. — 10 k β-Amidoanthrachinon werden in einer Mischung von 100 k Salpetersäure 40° B. und 50 *l* Wasser suspendirt. In dieses Gemisch trägt man bei 50° 20 k Braunstein ein. Das Ganze wird auf etwa 80° angeheizt, bei welcher Temperatur dann die Reaction mit geringer äusserer Wärmezufuhr unter Entweichen von Stickoxyddämpfen leicht zu Ende geführt wird. Nach $1^1/_2$ Stunden bringt man das Reactionsgemisch in Wasser, filtrirt und wäscht aus. Das so erhaltene Product besteht vorwiegend aus dem Gelb neben sehr geringen Mengen von Blau, so dass die damit erzeugten Färbungen dem reinen Gelb nahe stehen. — Oder 10 k β-Amidoanthrachinon werden in 3 hl Eisessig suspendirt und dann bei Kochhitze allmählich 40 k Bleisuperoxyd zugegeben. Die Reaction ist anfangs ziemlich energisch. Man lässt während 5 Stunden kochen, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser aus. Das so gewonnene Product besteht zum grössten Theil aus Blau und enthält nur geringe Mengen des gelben Farbstoffes.

Zur Darstellung eines gelben Farbstoffes der Anthracenreihe werden nach Angabe derselben Badischen Fabrik (D. R. P. Nr. 139 634) 10 k der nach Pat. 136 015 erhaltenen und wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekochten Schmelze mit 10 hl Wasser verdünnt und auf 60 bis 80° erwärmt; nun setzt man 20 k Natronlauge 30° B. und 150 k Natriumhydrosulfitlösung 10° B. hinzu und hält die Temperatur 1 Stunde auf 60 bis 80°. Der gelbe Farbstoff ist mit schön blauvioletter Farbe in Lösung gegangen. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit 30 k Natronlauge 30° B. und kühlt ab. Nach einigen Stunden scheidet sich das Natronsalz der Hydrover-

bindung in Form gut ausgebildeter, kupferglänzender Nädelchen aus. Man filtrirt und wäscht mit wenig verdünnter Natronlauge. Das Natronsalz kann direct in Pastenform als Farbstoff Verwendung finden. Will man die Hydroverbindung wieder in den Farbstoff überführen, so kocht man sie mit Wasser unter Einblasen von Luft, wobei sich der Farbstoff in Form von gelben Nadeln ausscheidet. — In gleicher Weise verfährt man, wenn man den nach dem Verfahren des Pat. 133 686 (J. 1902, 235) bez. nach Pat. 139 633 dargestellten gelben Farbstoff in die Hydroverbindung überführen will.

Zur Darstellung von Halogenderivaten der α- und β-Alphylidoanthrachinonsulfosäuren lassen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 138 780) anstatt wie im Verfahren des Pat. 115 048 Alphylamidoanthrachinone mit Halogenen zu behandeln, hier Halogene auf die α- bez. β-Alphylamidoanthrachinonsulfosäuren einwirken. 20 k α-p-Toluidoanthrachinonsulfosäure werden in 250 *l* Eisessig suspendirt, hierauf 15 k Kaliumchlorat eingetragen und unter kräftigem Umrühren 50 k concentrirte Salzsäure langsam zufliessen gelassen. Die Temperatur wird anfangs bei 30 bis 50° gehalten, zum Schluss aber auf etwa 100° gesteigert. Das Chlorderivat scheidet sich beim Erkalten als rothes krystallinisches Pulver aus. Es löst sich in heissem Wasser, in verdünntem Alkali, Pyridin, Eisessig, sowie in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und färbt ungebeizte Wolle in orangerothen, chromgebeizte Wolle in braunrothen Tönen an. — Man suspendirt 10 k α-p-Toluidoanthrachinonsulfosäure in 150 k Eisessig und trägt in diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 15 k Brom ein. Nach einiger Zeit wird zur Beendigung der Reaction kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Man lässt nun erkalten und saugt das schwer lösliche Bromirungsproduct ab. Es bildet in trockenem Zustande ein zinnoberrothes krystallinisches Pulver, welches sich gelb in concentrirter Schwefelsäure löst; auf Zusatz von Borsäure wird die Lösung violett. In heissem Wasser und verdünnten Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe. Ungebeizte Wolle wird in echten gelbrothen Nüancen angefärbt. — Ganz analoge und in ihren Eigenschaften ähnliche Producte erhält man, wenn man die anderen aus α- bez. β-Nitroanthrachinonsulfosäure entstehenden Alphylidoderivate in gleicher Weise mit Chlor bez. Brom behandelt. Diese Producte sind ebenfalls Farbstoffe, welche ungebeizte Wolle in echten rothen Nüancen anfärben.

Zur Einführung primärer aromatischer Aminreste in Anthrachinonderivate lassen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 142 154) auf α-sulfonirte Oxyanthrachinone aromatische Amine einwirken. 10 k erythrooxyanthrachinondisulfosaures Natrium werden mit 20 k salzsaurem p-Toluidin und 80 k p-Toluidin so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis eine Probe, in Pyridin gelöst, keine Zunahme der blauen Farbe mehr anzeigt. Die Schmelze wird sodann in verdünnte Salzsäure gegossen, das überschüssige salzsaure p-Toluidin

ausgewaschen und der erhaltene Farbstoff durch Lösen in Soda, Filtriren und Ausfällen mit Kochsalz gereinigt. — Der Farbstoff ist identisch mit der in der Patentschrift 127 438 beschriebenen Chinizarinblausulfosäure. — 10 k anthrarufin-$\beta_1 . \beta_2 . \alpha_2 . \alpha_4$-tetrasulfosaures Natron, 20 k salzsaures p-Toluidin und 80 k p-Toluidin werden so lange auf 150° erhitzt, bis eine Probe, in Pyridin gelöst, keine Zunahme der blauen Farbe mehr aufweist. Sodann wird die Schmelze in verdünnte Salzsäure gegossen, das überschüssige salzsaure p-Toluidin durch Auswaschen entfernt und der gebildete Farbstoff durch Lösen in Soda, Filtriren und Aussalzen mit Kochsalz gereinigt. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte und chromgebeizte Wolle in grünblauen Nüancen und ist wahrscheinlich identisch mit dem nach Pat. 101 805 aus p-Dinitroanthrarufindisulfosäure durch Austausch der beiden Nitrogruppen gegen p-Toluidin erhaltenen Farbstoff. — Man kocht ein Gemisch von 50 k chrysazintetrasulfosaurem Kalium, 150 k salzsaurem p-Toluidin, 350 k p-Toluidin und 50 *l* Wasser, bis die nach einiger Zeit blau gewordene Lösung an Intensität nicht mehr zunimmt. Man giesst nun in verdünnte Salzsäure und wäscht die etwa noch unangegriffene Chrysazintetrasulfosäure mit kaltem Wasser heraus. Der zurückbleibende Niederschlag wird in verdünnter heisser Sodalösung aufgelöst, filtrirt und durch Kochsalz wieder abgeschieden. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Wolle grünblau, chromgebeizte Wolle grün an. — Vollständig analog verläuft die Reaction, wenn man an Stelle des in den Beispielen verwendeten p-Toluidins andere aromatische Amine mit den oben genannten Sulfosäuren condensirt.

Zur Darstellung von $\alpha\beta$-Sulfosäuren von Oxyanthrachinonen behandeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 141 296) α-Oxyanthrachinone, wie Erythrooxyanthrachinon, Anthrarufin und Chrysazin bez. deren β-Sulfosäuren, bis zur Bildung der $\alpha\beta$-Di- bez. Tetrasulfosäuren mit Sulfirungsmitteln. Es werden z. B. 20 k Erythrooxyanthrachinon mit 120 k 25proc. Oleum etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf 110 bis 120° erwärmt, bis keine wesentlichen Mengen der im Pat. 127 438 beschriebenen Monosulfosäuren mehr vorhanden sind, was sich leicht dadurch erkennen lässt, dass sich die Disulfosäure in Alkali bedeutend gelber löst als die mit rother Farbe lösliche β-Monosulfosäure. Die Schmelze wird nun in Wasser gegossen, die erhaltene Sulfosäure ausgesalzen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die so gebildete Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle gelb, chromgebeizte Wolle braungelb. — 20 k Anthrarufin werden mit 200 k 25proc. Oleum auf 120° erwärmt, bis keine wesentlichen Mengen der im Pat. 96 364 beschriebenen Disulfosäure mehr vorhanden sind, was sich leicht dadurch erkennen lässt, dass die Tetrasulfosäure sich in Alkali bedeutend gelber löst wie die mit rother Farbe lösliche Disulfosäure des Pat. 96 364. Man giesst nun die Schmelze in Eiswasser, salzt aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser. Die so erhaltene Tetrasulfosäure löst sich in Soda mit gelber Farbe; ungebeizte

Wolle wird von der neuen Sulfosäure gelb angefärbt, chromgebeizte Wolle braungelb. — 50 k Chrysazin werden in 500 k Oleum von 25 Proc. SO_3-Gehalt so lange auf 110 bis 120° erhitzt, bis eine Probe sich in Natronlauge nicht mehr violettroth, sondern roth löst, was nach etwa 1 bis 2 Stunden der Fall ist. Man giesst nun in Eiswasser, salzt mit Chlorkalium aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure. Ungebeizte Wolle wird gelb, chromgebeizte Wolle braungelb angefärbt.

Zur Ueberführung von Nitroanthrachinonderivaten in die entsprechenden Oxyanthrachinone erhitzen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 145 238) erstere mit Pyridin oder dessen Homologen bez. deren Gemengen. 10 k 1.5-Dinitroanthrachinon werden mit 50 k Pyridin im Autoclaven auf 180 bis 200° 4 Stunden lang erhitzt. Das Lösungsmittel wird hierauf abdestillirt oder mit Dampf abgetrieben. Aus dem Rückstand wird nun durch Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge das gebildete Anthrarufin ausgezogen und aus der filtrirten Lösung durch Ansäuern niedergeschlagen. — 10 k 1.8-Dinitroanthrachinon werden mit 70 k rohem Pyridin so lange am Rückflusskühler gekocht, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, was nach etwa 10 Stunden eintritt. Die Aufarbeitung geschieht wie oben. Man erhält hierbei Chrysazin in guter Ausbeute. — In gleicher Weise wird aus dem α-Mononitroanthrachinon das Erythrooxyanthrachinon gewonnen. — An Stelle des Pyridins können seine Homologen, z. B. Pikolin, Lutidin, Collidin oder deren in nicht fractionirten Rohproducten vorliegenden Gemische verwendet werden.

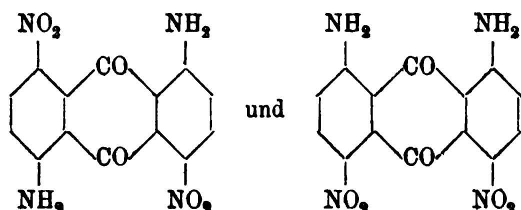
Verfahren zur Darstellung von Farbkörpern der Anthracenreihe, welche gleichzeitig Arylamido- und Alkylamidogruppen enthalten, derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 139 581) besteht darin, dass man tertiäre Amidoanthrachinonderivate, welche ausser durch eine oder mehrere tertiäre aliphatische Amidogruppen noch ein- oder mehrfach durch Halogenatome, Nitrogruppen oder Hydroxylgruppen substituirt sind, mit primären aromatischen Aminen condensirt. — 10 k 1.5-Nitrodimethylamidoanthrachinon werden mit 100 k p-Toluidin etwa 2 Stunden lang auf 180° erhitzt. Man lässt auf etwa 80° abkühlen und vermischt mit Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete 1.5-Monomethylamido-p-toluidoanthrachinon krystallisirt ab. Zur eventuellen Reinigung wird es in concentrirter Salzsäure gelöst, diese Lösung von etwaigen unlöslichen Nebenproducten abfiltrirt, mit Wasser ausgefällt und aus Pyridin und Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält so lange Nadeln vom Schmelzpunkt 199°. Das genannte 1.5-Nitrodimethylamidoanthrachinon wird nach Pat. 136 777 (J. 1902, 77) dargestellt. — Ersetzt man in vorhergehendem Beispiel das 1.5-Nitrodimethylamidoanthrachinon durch das 1.5-Bromdimethylamidoanthrachinon (erhältlich nach Pat. 136 777 durch Condensation von 1 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. 1.5-Dibromanthrachinon), so gelangt man durch Austausch des Bromatoms gegen den Arylidorest zum gleichen

Product. — 10 k 1.4-Chlordimethylamidoanthrachinon werden mit 100 k p-Toluidin auf 180° so lange erhitzt, bis die allmählich grünblau gewordene Schmelze bei weiterem Erhitzen keine Nüancenänderung mehr zeigt. Man lässt dann auf etwa 60° abkühlen und vermischt mit etwa dem gleichen Volumen Methylalkohol. Nach 12stündigem Stehen hat sich der gebildete Farbkörper krystallisirt abgeschieden. Er besteht in weitaus grösster Menge aus 1.4-Methylamido-p-toluidoanthrachinon nebst geringen Mengen 1.4-Di-p-toluidoanthrachinon (Chinizaringrün). Die beiden Farbstoffe können durch Behandeln mit einem Gemenge von Alkohol und rauchender Salzsäure getrennt werden, worin Chinizaringrün unlöslich ist, während 1.4-Methylamido-p-toluidoanthrachinon darin löslich ist. Die Sulfosäure des letzteren färbt ungebeizte Wolle in klaren grünblauen Nüancen vollkommen egal an.

Blaue stickstoffhaltige Wollfarbstoffe. Die Abänderung des durch Pat. 107 730 geschützten Verfahrens zur Darstellung von blauen Farbstoffsulfosäuren der Anthracenreihe derselben Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 140 222) besteht darin, dass man anstatt die Bromanthrachinone hier die nach Pat. 138 780 erhältlichen Halogenderivate der α- bez. β-Alphylidoanthrachinonsulfosäuren mit aromatischen Aminen condensirt. — Man erwärmt 10 k Brom-α-p-toluidoanthrachinonsulfosäure mit 100 k p-Toluidin auf 180 bis 190°, bis die Schmelze eine rein blaue Farbe angenommen hat. Hierauf lässt man auf 50 bis 80° erkalten und versetzt mit Alkohol, wobei der Farbstoff ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus Pyridin wird derselbe vollkommen rein erhalten; er bildet in dieser Form metallglänzende Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. In conc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff blau; er färbt ungebeizte Wolle in klaren, grünstichig blauen Tönen an. — Vollständig analoge Farbstoffe erhält man, wenn man in obigem Beispiel an Stelle des p-Toluidins andere aromatische Basen verwendet oder wenn man statt der Brom-α-p-Toluidoanthrachinonsulfosäure die anderen gemäss Pat. 138 780 erhältlichen Halogen-α- bez. β-Alphylidoanthrachinonsulfosäuren mit primären aromatischen Aminen behandelt.

Darstellung von Tetraamidoanthrachinon derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 143 804). Im Pat. 135 561 (J. 1902, 245) ist ein p-Diamidoanthrachinon (1.4) beschrieben, welches sich von den bisher bekannten Diamidoanthrachinonen dadurch unterscheidet, dass es einen erheblich blaueren Charakter hat. So färbt es z. B. Wolle in saurem Bade intensiv blauviolett an, während mit den anderen Diamidoanthrachinonen nur rothe Töne erzielt werden können. Die gleiche Nüancenverschiebung zeigt nun auch das dem p-Diamidoanthrachinon analog constituirte Di-p-Tetraamidoanthrachinon (1.4.5.8), welches Wolle in intensiv blauen Tönen anfärbt. Diese den beiden Amidoanthrachinonen gemeinsame charakteristische Eigenschaft in erheblich blaueren Tönen zu färben, ist demnach auf die p-Stellung der Amidogruppen zurückzuführen. — Die Darstellung des 1.4.5.8-Tetraamido-

anthrachinons geschieht in der Weise, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes das dort verwendete 1.4-Nitroamidoanthrachinon durch die im Pat. 127780 (J. 1902, 69) beschriebenen Dinitrodiamidoanthrachinone



ersetzt. Dass man aus beiden Nitroverbindungen ein und dasselbe Product erhält, ist aus obigen Formeln ohne weiteres ersichtlich. — 5 k 1.5-Dinitro-4.8-diamidoanthrachinon werden in 2 hl Wasser fein vertheilt und eine Lösung von 30 k krystallisirtem Schwefelnatrium in 1 hl Wasser zugefügt. Schon in der Kälte beginnt die Reduction der Nitroverbindung zu dem betreffenden Hydroxylaminderivat, was sich an dem Auftreten einer grünblauen Farbe bemerkbar macht. Man erhitzt nun langsam zum Kochen; hierbei entfärbt sich die Lösung und das Tetraamidoanthrachinon scheidet sich als dunkler Niederschlag ab. — 10 k Di-p-Dinitrodiamidoanthrachinon werden in 5 hl Wasser fein vertheilt und mit einer Lösung von 43 k Zinnchlorür in 150 *l* Wasser und 150 k 30proc. Natronlauge versetzt. Der Nitrokörper geht schon in der Kälte fast völlig in Lösung. Beim Kochen scheidet sich das Tetraamidoanthrachinon in feinen Nadeln ab. — 10 k Di-p-Dinitrodiamidoanthrachinon werden in 200 k Schwefelsäure von 66° B. bei 50 bis 60° gelöst und durch Eingiessen in 10 hl Eiswasser in eine feine Paste verwandelt. Man trägt nun unter lebhaftem Rühren so lange Zinkstaub ein, bis sich ein schwarzes Krystallpulver abgeschieden hat. Man erhitzt nun zum Kochen und filtrirt ab. — Statt Zinnchlorür, Schwefelnatron und Zinkstaub können auch andere Reductionsmittel, wie Eisenfeile, Traubenzucker u. s. w. mit demselben Erfolge benutzt werden.

Darstellung von arylirten Oxyanthrachinonen. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 145239) ändern das Verfahren des Pat. 86150 dahin ab, dass man die Condensation von Purpurin zwecks Gewinnung von α-substituirten Arylidoderivaten bei Temperaturen oberhalb 160° vornimmt. — In 300 k Anilin werden 2 k krystallisirte oder bei 100° getrocknete Borsäure eingetragen und die Mischung zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Flüssigkeit werden 50 k Purpurin nach und nach zugegeben. Man erhitzt so lange, bis alles Purpurin verschwunden ist, wobei die anfangs gelbrothe Farbe der Schmelze in Violett übergeht. Das Reactionsproduct wird in üblicher Weise mit verdünnter Salzsäure aufgearbeitet. Zur Reindarstellung des α-Anilidopurpurins (1-Anilido-2.4-dioxyanthrachinon) wird das feuchte Rohproduct bei gewöhnlicher Temperatur mit stark verdünnter Natron-

lauge ausgezogen, wobei das α-Anilidopurpurin in Lösung geht. Durch Ansäuern der filtrirten violettblauen Lösung erhält man es in Form dunkelblauer Flocken. Durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Pyridin oder wässerigem Alkohol erhält man das 1-Anilido-2.4-dioxyanthrachinon in Gestalt bronzeglänzender Prismen. Dasselbe ist identisch mit 1-Anilido-2.4-dioxyanthrachinon. — Ganz analog verläuft die Reaction, wenn man statt Anilin andere primäre aromatische Amine benutzt.

Zur Darstellung von Farbkörpern der Anthracenreihe behandeln dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 141 575) α-Alphylidooxyanthrachinone und deren Derivate, welche eine Hydroxylgruppe benachbart zur Alphylidogruppe enthalten, mit Oxydationsmitteln. Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, dass man α-Nitrooxyanthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe benachbart zur Nitrogruppe enthalten, mit primären aromatischen Aminen erhitzt, zweckmässig unter Zusatz eines Sauerstoffüberträgers oder Oxydationsmittels. — Die Oxazine sind in Form ihrer Sulfosäuren werthvolle Wollfarbstoffe von hervorragenden Echtheitseigenschaften. — 10 k 1-Anilido-2-oxyanthrachinon werden in 100 bis 200 k siedend heissen Eisessig eingetragen. Dann lässt man eine 3proc. wässerige Lösung von Chromsäure langsam einlaufen, bis die Farbe der Lösung in violett umgeschlagen ist. Hierauf lässt man erkalten und saugt das krystallinisch abgeschiedene Product ab. Durch Umkrystallisiren aus Pyridin kann letzteres ganz rein erhalten werden. — 10 k 1-Anilido-2-oxy-3-nitroanthrachinon werden in 200 k heissem Eisessig gelöst und bei Siedetemperatur eine 10proc. Chromsäurelösung zugegeben, bis die rothe Farbe der Eisessiglösung beinahe verschwunden ist. Hierbei scheidet sich das in Eisessig schwer lösliche Oxydationsproduct in Krystallen ab. Es kann aus Pyridin umkrystallisirt werden. — 10 k p-Toluido-2.4-dioxyanthrachinon werden in 200 k Eisessig gelöst und zu der heissen Lösung so lange 10proc. Chromsäurelösung zugegeben, bis die blaurothe Farbe der Lösung in ein reines Blau übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird das krystallinisch ausgeschiedene Oxydationsproduct abgesaugt und aus Anilin umkrystallisirt. — Die gleichen Resultate werden erzielt, wenn man in obigem Beispiel die Chromsäure durch andere Oxydationsmittel ersetzt. — Die Oxydation mittels Schwefelsäureanhydrid bez. rauchender Schwefelsäure, wobei gleichzeitig Sulfirung stattfindet, wird durch folgendes Beispiel erläutert. 10 k 1-Anilido-2.4-dioxyanthrachinon werden in 100 k 35proc. Oleum gelöst und die Lösung so lange auf etwa 60 bis 70° erwärmt, bis eine in concentrirter Schwefelsäure gelöste Probe eine schön grünblaue Lösung mit dem für den Farbstoff charakteristischen Spectrum gibt. Man giesst hierauf die erkaltete Schmelze in etwa 1000 k Eiswasser, filtrirt die abgeschiedene, in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Farbstoffsulfosäure ab und wäscht mit Kochsalzlösung aus. — Die Oxydation lässt sich auch mittels organischer Nitroverbindungen oder ähnlich wirkender Stickstoffverbindungen, wie Azobenzol u. s. w.,

bewerkstelligen, wobei der Reactionsverlauf durch Zugabe von als Sauerstoffüberträger wirkenden Substanzen wesentlich beschleunigt werden kann.

Sulfosäuren der Anthracenreihe. Behandelt man nach Angabe derselben Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 141 982) die im Pat. 141 575 beschriebenen Anthracenderivate mit Sulfirungsmitteln, so gelangt man zu werthvollen Farbstoffsulfosäuren, die sich sowohl durch ihre klaren violetten bis grünen Nüancen als auch durch ganz hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen. 50 k des nach dem ersten Beispiel des Pat. 141 575 erhaltenen Productes werden mit 500 k rauchender Schwefelsäure von 5 Proc. Anhydridgehalt so lange auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine Probe in heissem Wasser löslich ist. Man giesst nun in 30 hl Eiswasser, wobei sich der in verdünnter Säure schwer lösliche Farbstoff zum Theil abscheidet. Man salzt nun vollständig aus, filtrirt und wäscht mit Kochsalzlösung. — Analog verläuft die Sulfirung der anderen Producte. Die Eigenschaften einiger Vertreter der neuen Farbstoffsulfosäuren sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Sulfosäure des Oxazins aus	Färbung auf	
	ungebeizter Wolle	chrom-gebeizter Wolle
1-Anilido-2-oxyanthrachinon	violett	violett
1-Anilido-2.4-dioxyanthrachinon	violettblau	grün
1-Toluido-2.4-dioxyanthrachinon	blau	grün
1.5-Dianilido-2.4.6.8-dioxyanthrachinon	grünstichig blau	grün

Zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe behandeln dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 142 512) die Mononitroderivate der Mono-α-alphylidoanthrachinone und die Dinitroderivate der Di-α-alphylidoanthrachinone mit concentrirter bez. rauchender Schwefelsäure. 10 k fein zertheiltes 1.5-Di-p-toluidoanthrachinon (erhalten durch Erhitzen von 1.5-Dinitroanthrachinon mit p-Toluidin) werden in 200 k Eisessig suspendirt und mit 5 k (2 Mol.) Salpetersäure von 42° B. versetzt. Man erwärmt nun unter Umrühren 12 Stunden auf 80°. Das Fortschreiten der Reaction lässt sich an dem Uebergang der violetten Farbe des Di-p-toluidoanthrachinons in die rothe Farbe des Dinitroderivates erkennen. Man lässt erkalten und filtrirt das in den schönen Nadeln auskrystallisirte Dinitroderivat ab. — Zur Darstellung der Farbstoffsulfosäuren werden 10 k Mononitro-α-p-toluidoanthrachinon mit 150 k rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt auf 120 bis 130° erhitzt, bis eine in Wasser gegossene

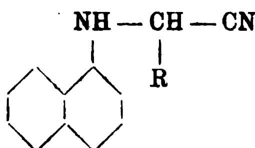
Probe mit blaugrüner Farbe löslich ist. Man lässt hierauf erkalten, giesst in Eiswasser, dem man etwas Natriumbisulfit zugefügt hat, und salzt den Farbstoff aus. — 10 k des nach dem ersten Beispiel erhaltenen Dinitroproductes werden mit 150 k rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3-Gehalt auf 120 bis 130° erhitzt, bis eine Probe in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich geworden ist. Nach dem Erkalten giesst man in 10 hl Wasser, welchem etwa 50 k Natriumbisulfitlösung zugesetzt sind, und fällt mit Kochsalz aus. — Analog verläuft die Darstellung der Farbstoffe aus den anderen erwähnten Nitroverbindungen der α-Alphylidoanthrachinone. — Die Färbeeigenschaften einiger Vertreter dieser Körperklasse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Product aus	Färbung auf ungebeizte Wolle	Färbung auf chromgebeizte Wolle
1.	Mononitromono-p-toluidoanthrachinon	gelblich grün	grün
2.	Dinitro-1 . 5-di-p-toluidoanthrachinon nach Beispiel 1 der vorl. Erfindung	grün	bläulich grün
3.	Dinitro-1 . 8-di-p-toluidoanthrachinon nach Beispiel 1 der vorl. Erfindung	grau	grau
4.	Dinitro-1 . 5-di-m-xylidoanthrachinon nach Beispiel 1 der vorl. Erfindung	grüngrau	grüngrau

Zur Darstellung von neuen Oxydationsproducten des Chinizarins behandeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. P. R. Nr. 146 223) Chinizarin mit Lösungen von schwach alkalisch wirkenden Salzen, wie Carbonaten, Phosphaten, Bicarbonaten, Acetaten, Boraten u. s. w. 10 k Chinizarin werden mit 2 hl einer 10proc. Sodalösung im Autoclaven 6 Stunden auf 120° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct mit Natronlauge versetzt und aufgekocht, wobei die anfangs gelblich gefärbte Lösung der Leukoverbindung in die blaue Lösung des Oxydationsproductes übergeht. In dieser Lösung ist das sehr schwer lösliche Natronsalz des Productes B suspendirt, und man kann so durch Filtration diese beiden Producte ziemlich scharf trennen. Durch Ansäuern der blauen alkalischen Lösung wird das Product A gefällt und nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Dasselbe bildet lange, orangerothe Nädelchen, welche sich in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe lösen. Das Product B wird aus dem genannten unlöslichen Natronsalz durch Ansäuern und Umkrystallisiren aus Chinolin rein dargestellt. Man erhält so gelbrothe Nadeln, die in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe schwer löslich sind.

Zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe condensirt D. Maron (D. R. P.

Nr. 144 536) Alkyl- oder Arylacetonitril-α-naphtylamin von der Formel



wobei R ein aliphatisches oder aromatisches Radical bedeutet, mit Michler's Keton mittels Phosphoroxychlorid. 2 Th. α-Naphtylamin und 1 Th. Aldehydcyanhydrin werden bei Gegenwart von etwas absolutem Alkohol in geschlossenem Gefässe bei Wasserbadtemperatur 4 bis 5 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der entstandene Körper, der aus Alkohol in Form von Säulen auskrystallisirt. Er ist leicht in Benzol, Toluol und anderen organischen Lösungsmitteln löslich, etwas schwerer in Alkohol, und schmilzt bei 104 bis 105°. — 2,68 Th. Tetramethyldiamidobenzophenon und 1,96 Th. Methylacetonitril-α-naphtylamin werden mit Benzol innig gemischt und 2 Th. Phosphoroxychlorid unter gutem Rühren zugesetzt. Nach einiger Zeit wird das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Das entstandene metallglänzende Product wird nach dem Erkalten fein zerkleinert und zunächst mit kaltem Wasser ausgewaschen. Hierauf wird die Masse mit heissem Wasser übergossen und ein Dampfstrom eingeleitet, wobei der Farbstoff in Lösung geht. Letztere wird heiss abfiltrirt und über Nacht stehen gelassen. Der Farbstoff scheidet sich beim Erkalten in Form von glänzenden mikroskopischen Nädelchen aus. Der Rest wird durch Aussalzen gewonnen.

Zur Darstellung eines blauen Farbstoffes behandeln die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 138 105) 1.5-Dinitronaphtalin in Chlorsulfonsäure gelöst mit Schwefelwasserstoff. 50 Th. 1.5-Dinitronaphtalin werden in 400 Th. Chlorsulfonsäure unter Umrühren gelöst, sodann wird Schwefelwasserstoff eingeleitet; die anfänglich hellbraune Lösung färbt sich dunkler und die Temperatur steigt von selbst auf 130 bis 140°. Man vermeidet eine höhere Temperatur durch Kühlung und erwärmt zur Vollendung der Reaction etwa 5 Stunden auf 110 bis 120° unter fortdauerndem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Lösung wird auf Eis gegossen, abfiltrirt und das Reactionsproduct durch Umlösen aus Soda gereinigt. Getrocknet ist es ein schwarzblaues, metallisch glänzendes Pulver; es ist in heissem Wasser und in Soda leicht löslich mit blauvioletter Farbe.

Zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe condensiren dieselben Farbwerke (D.R.P. Nr. 144 111) das durch Einwirkung von Brom oder bromentwickelnden Körpern auf 1,4-Nitroamidoanthrachinon erhältliche Bromderivat mit aromatischen Aminen, besonders Anilin und p-Toluidin. Es wird z. B. das aus 20 k α-Monoamidoanthrachinon durch auf einander folgendes Acyliren, Nitriren und Abspalten der Acylgruppe erhaltene 1,4-Nitroamidoanthrachinon, in

Wasser suspendirt, nach und nach mit 16 k Brom versetzt und so lange stehen gelassen, bis es vollständig in das in indifferenten Lösungsmitteln viel schwerer lösliche Monobromderivat übergegangen ist. Das Monobromderivat krystallisirt aus Eisessig in rothen, metallglänzenden Nadeln. Zur Gewinnung des Condensationsproductes wird das gebromte Nitroamidoanthrachinon in trockenem Zustande mit der fünffachen Menge Anilin so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis die zuerst gelbe Schmelze eine rein blaue Farbe angenommen hat. Die Masse wird dann in verdünnte Salzsäure gegossen, der erhaltene blaue Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Er ist in den meisten indifferenten Lösungsmitteln nur wenig löslich und krystallisirt aus Pyridin in blauen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe. Durch Erwärmen dieser Lösung wird eine Sulfosäure gebildet, die Wolle im sauren Bade in rein blauen Tönen anfärbt. — In derselben Weise wird verfahren zur Darstellung des entsprechenden p-Toluidinderivats, das in seinen wesentlichen Eigenschaften mit dem Anilinderivat übereinstimmt.

Blaue Farbstoffe der Anthracenreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 145 237). Die Dinitroanthrachrysondialkylätherdisulfosäuren des Pat. 139 425 werden durch Reductionsmittel leicht in die Diamidoanthrachrysondialkylätherdisulfosäuren übergeführt. Die letzteren sind ausgesprochene sauerfärbende Wollfarbstoffe. Die Reduction vollzieht sich gleich gut in saurer oder alkalischer Lösung mit den hierfür geeigneten Reductionsmitteln. Wird z. B. die mineralsaure Lösung der Dinitroanthrachrysondimethylätherdisulfosäure in Wasser mit der für die zwei Nitrogruppen berechneten Menge Zinnchlorür gelinde erwärmt, so ist nach kurzer Zeit die Reduction beendigt und aus der intensiv blau gefärbten Lösung kann die Diamidodisulfosäure leicht in krystallinischer Form ausgesalzen werden. — Ebenso leicht verläuft die Reduction, wenn man die verdünnte alkalische Lösung der Dinitroanthrachrysondimethylätherdisulfosäure mit der berechneten Menge Schwefelnatrium erwärmt. In üblicher Weise wird daraus die Diamidosulfosäure isolirt. Andere Reductionsmittel, wie Zinkstaub, Eisen u. s. w., sind ebenso anwendbar.

Verfahren zur Reindarstellung von Flavopurpurin, allein oder in Gemenge mit Isopurpurin und Alizarin, frei von nicht färbenden Oxyanthrachinonen, besonders von Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure und Monooxyanthrachinon unter gleichzeitiger Gewinnung der letztgenannten Körper, von Wedekind & Cp. (D. R. P. Nr. 137 948) besteht darin, dass man 1. die zu trennenden fertigen Farbstoffe, 2. die fertige Natron- oder Kali-Gelbstichschmelze, 3. die Kalk-Gelbstichschmelze oder 4. die gemischten Alkali-Kalk-Gelbstichschmelzen mit einem solchen Ueberschuss an Alkali und Kalk behandelt, dass sich die Kalksalze der färbenden Oxyanthrachinone vollständig ausscheiden, während die Alkalisalze der nicht färbenden Oxyanthrachinone

in Lösung bleiben, wobei in allen Fällen nicht unter 100 Proc. Gesammtalkali und 40 Proc. Gesammtkalk (alles auf die Gesammtmenge der Oxyanthrachinone berechnet) zu nehmen ist. — 5 g reines Flavopurpurin werden mit 2,5 g Aetznatron in 250 cc Wasser siedend heiss gelöst, darin 2,5 g gebrannter Kalk gelöscht, nach 10 Minuten langem Stehen aufgekocht, filtrirt und heiss ausgewaschen. Die Fällung dieses Filtrats mit Salzsäure ergab 4,2 g Flavopurpurin. — 5 g Flavopurpurin, im Uebrigen wie vorher, aber mit 20 g Aetznatron behandelt: im Filtrat sind nur unwägbare Spuren des Flavopurpurins nachweisbar. — 5 g reine Anthraflavinsäure mit 1,5 g festem Natron auf 250 cc gelöst, heiss mit 5 g gebranntem Kalk versetzt, nach dem Löschen aufgekocht und heiss filtrirt: die gesammte Anthraflavinsäure wird als Kalklack niedergeschlagen, das Filtrat scheidet auf Zusatz von Salzsäure nur einige Flocken aus. — Etwa 200 k technisches α-anthrachinondisulfosaures Natron werden mit Aetznatron verschmolzen, die Schmelze auf etwa 2,5 cbm mit Wasser zerkocht und etwa 100 k gebrannter Kalk hinzugegeben. Der gebildete Flavopurpurinkalklack wird heiss filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird auf 20° B. eingeengt und das anthraflavinsaure Natron zum Auskrystallisiren gebracht. Die davon erhaltene alkalische Mutterlauge enthält nur noch Spuren von Farbstoff und kann leicht regenerirt werden. Der Flavopurpurinkalklack wird mit Salzsäure oder schwefliger Säure umgesetzt, event. umgelöst und gefällt. Man erhält 67 k Flavopurpurin von 99 Proc. Färbekraft. Durch Fällen des in Wasser gelösten anthraflavinsauren Natrons mit Säure erhält man 33 k Anthraflavinsäure. — Oder etwa 200 k eines Gemenges, im Gehalt von rein 70 Proc. α-anthrachinondisulfosaurem Natron, 25 Proc. β-anthrachinondisulfosaurem Natron und 5 Proc. monoanthrachinonsulfosaurem Natron wird mit Aetznatron verschmolzen, die Schmelze auf etwa 4 cbm Wasser gebracht, heiss 100 bis 200 k Kalk hinzugefügt und im Uebrigen wie oben verfahren. Man erhält 79 k Farbstoffgemenge von Flavopurpurin, Anthrapurpurin und Alizarin; 21 k nicht färbende Oxyanthrachinonegemenge von Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure und Monooxyanthrachinon.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 140 127) wird Kalk durch Magnesia, Baryt oder Strontian ersetzt. 10 g gelbstichiges Alizarin, Handelswaare von 29 Proc. Flavingehalt, werden mit 800 cc Wasser, 9 cc Natronlauge von 40° B. und 10 g krystallisirtem Bittersalz gekocht, nach längerem Kochen wird heiss filtrirt und rein ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser mit Schwefelsäure gefällt ergaben 2,9 g = 29 Proc. Flavin. Der Rückstand (Magnesialack) mit Wasser verrührt, auf Zusatz von etwa 10 g Aetznatron heiss in Lösung gebracht, mit Schwefelsäure gefällt gab 7 g Flavopurpurin. — Wo Verhältnisse es vortheilhaft erscheinen lassen, ist es auch möglich, den Process statt mit Kalk mit Baryumoxyd und Strontiumoxyd bez. deren Hydraten durchzuführen.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 140 128) werden fertige Gelbstichschmelzen in Wasser zu 10 bis 20° B. gelöst und nach dem Erkalten und Abfiltriren aus dem Filtrat das Flavopurpurin gewonnen.

Die Gewinnung von reinem anthraflavinsaurem Natron aus rohem Flavopurpurin bez. Gemengen von Flavopurpurin mit anderen färbenden Oxyanthrachinonen durch Lösen in Natron- oder Kalilauge auf 10 bis 20° B. bez. Lösen in verdünnterer Lauge und Eindampfen auf diese Concentration und Filtriren nach dem Erkalten. 25 g Gelbstichpaste von 20 Proc. = 5 g Trockensubstanz von etwa 33 Proc. Anthraflavinsäuregehalt, 25 cc Wasser und 100 cc Natronlauge von 25° B. (Durchschnittsstärke der Lauge etwa 19° B.) werden aufgekocht, erkalten gelassen, nach einer Stunde filtrirt und der Rückstand mit 100 cc Natronlauge von 25° B. gewaschen. Filtrat und Waschwasser enthielten 3,2 g Flavopurpurin. Der Rückstand enthielt 1,7 g Anthraflavinsäure, mit Spuren von Farbstoff verunreinigt.

Der weitere Zusatz (D. R. P. Nr. 140 129) betrifft Ersatz des Kalkes durch Calcium-, Baryum- oder Magnesiumsalze oder durch die Salze der anderen lackbildenden Metalloxyde. 10 g gelbstichiges Alizarin, Handelswaare mit einem Gehalt von etwa 35 Proc. an nichtfärbenden Oxyanthrachinonen (Gemisch von Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure und Monooxyanthrachinon), werden mit 500 cc Wasser, 192 cc Natronlauge von 27° B. und 11 g wasserfreiem Chlorcalcium gekocht, nach längerem Kochen heiss filtrirt und rein ausgewaschen: Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure gefällt, ergaben 3,6 g nichtfärbende Oxyanthrachinone. Rückstand mit Wasser angerührt, andauernd mit Salzsäure gekocht, ergaben 6,37 g Flavopurpurin. — 10 g gelbstichiges Alizarin, Handelswaare mit einem Gehalt von etwa 29 Proc. an nichtfärbenden Oxyanthrachinonen, werden mit 500 cc Wasser, 192 g Natronlauge von 27° B. und 7,9 g wasserfreiem Chlorstrontium (calcinirt) gekocht, nach längerem Kochen heiss filtrirt und rein ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure gefällt ergaben 2,8 g nichtfärbende Oxyanthrachinone, der Rückstand mit Wasser angerührt, andauernd mit Salzsäure gekocht, ergaben 6,6 g Flavopurpurin.

Anthracenfarbstoffe besprechen P. Friedländer und G. Schick (Z. Farben. 1903, 429), — A. Stohmann (das. S. 389) das Rothverkochen der Diamidoanthrachrysondisulfosäure.

Auramin G wurde von R. Gnehm und R. G. Wright (Z. Farben. 1903, 1) untersucht. Der im Handel unter der Bezeichnung „Auramin G“ vorkommende basische Farbstoff wird durch Behandeln eines erhitzten Gemisches von symmetrischem Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan, Schwefel, Salmiak und Kochsalz mit trockenem Ammoniakgas gewonnen und bildet ein gelbes, aus beinahe reinem Chlorhydrat bestehendes Pulver, welches in Aether unlöslich, schwer in kaltem Wasser, leicht dagegen in warmem Wasser und Alkohol löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung scheidet Aether die reine Verbindung in Form glänzender, gelber Blättchen aus. Vom technisch weitaus wichtigeren Auramin O unterscheidet es sich durch die wesentlich grünstichigere Nüance seiner Färbungen. Die freie Base, $C : NH(C_7H_6NHCH_3)_2$, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zu einer verdünnten, ab-

gekühlten, wässerigen Lösung des Farbstoffes als feiner Niederschlag aus.

5. **Azofarbstoffe.** Das Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 141 354) besteht darin, dass man entweder die Diazoverbindungen unsulfirter aromatischer Amine mit den nach dem Verfahren des Pat. 137 117 (J. 1902, 42) erhältlichen Indolsulfosäuren kuppelt, oder die Diazoverbindungen von Sulfosäuren aromatischer Amine mit denjenigen Indolderivaten, welche den Indolsulfosäuren zu Grunde liegen, oder dem B_3-Chlor-Pr_2-Methylindol bez. dessen am Stickstoff alkylirten Derivaten verbindet. — 13,1 Th. Methylketol (Pr_2-Methylindol) werden auf die im Pat. 137 117 angegebene Weise sulfirt und die Schmelze in 900 Th. Wasser, welche mit etwa 100 Th. Eis versetzt sind, eingerührt. In die so erhaltene Lösung der Ketolsulfosäure wird darauf eine Diazolösung, die in der üblichen Weise aus 9,3 Th. Anilin hergestellt ist, allmählich eingetragen. Trotz des grossen Ueberschusses an Mineralsäure beginnt die Kuppelung sofort. Die Masse färbt sich gelb und scheidet nach längerem Stehen in der Kälte die Farbstoffsulfosäure fast vollständig in Form von gelben Flocken ab. Nach dem Abfiltriren und kurzem Auswaschen mit Wasser wird der Farbstoff durch Behandeln mit einer heissen Auflösung von 6,5 Th. calcinirter Soda in 500 Th. Wasser gelöst und darauf durch Zusatz von Kochsalz wieder gefällt. Der so gewonnene Azofarbstoff ist nach dem Abfiltriren und Trocknen ein in Wasser mit hellgelber Farbe leicht lösliches Pulver; derselbe färbt auf Wolle ein klares, grünstichiges Gelb von grosser Lichtechtheit. — Oder 17,3 Th. p-Sulfanilsäure werden in üblicher Weise diazotirt und zu der so erhaltenen, mit Eis gekühlten und stark verdünnten Diazoverbindung allmählich unter Rühren eine Lösung von 13,1 Th. Methylketol in 53 Th. concentrirter Salzsäure einlaufen gelassen. Nach beendetem Eintragen wird noch etwa 12 Stunden lang unter guter Kühlung gerührt, dann der entstandene gelbe Niederschlag abfiltrirt, kurze Zeit mit Wasser gewaschen, in einer Auflösung von 6,5 Th. calcinirter Soda in 500 Th. Wasser gelöst und heiss mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff bildet nach dem Abfiltriren, Pressen und Trocknen ein gelbes Pulver, das in Wasser mit gelber Farbe löslich ist und Wolle in klaren grünstichigen lichtechten Tönen anfärbt.

Zur Darstellung eines violetten Monoazofarbstoffes spalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 146 654) entweder aus dem durch Combination von 2-Chlor-4-amidoacidilanilin mit Chromotropsäure erhaltenen Farbstoff den Acidylrest ab oder unterwerfen den Farbstoff aus 3-Chlor-4-nitranilin und Chromotropsäure der alkalischen Reduction. 18,5 k Acetylchlor-p-phenylendiamin vom Schmelzpunkt 133° werden in üblicher Weise diazotirt, die erhaltene Diazolösung lässt man in eine mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 32 k Chromotropsäure fliessen. Nach erfolgter Kuppelung werden 100 k Natronlauge von 60 Proc. zugegeben und durch Kochen der Acetylrest

abgespalten. Die überschüssige Natronlauge wird durch Zugabe von Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade blauviolett.

Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe aus Pyrazolonderivaten der Naphtalinreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 138902) besteht darin, dass die durch Condensation von Hydrazinnaphtolen und deren Derivaten mit ketonartigen Verbindungen entstehenden Pyrazolonderivate mit 1 oder mit 2 Mol. einer und derselben Diazoverbindung, oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen bez. den äquivalenten Mengen von Tetrazoverbindungen gekuppelt werden. — Man lässt z. B. in eine schwach essigsaure, mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 32 k Pyrazolonsulfosäure (aus 2-Hydrazin-5-naphtol-7-sulfosäure und Acetessigester hergestellt) unter gutem Rühren eine in üblicher Weise aus 9,3 k Anilin hergestellte Diazobenzolchloridlösung einfliessen. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet. Es wird nun angewärmt, mit Soda alkalisch gemacht, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in schwach alkalischem Bade in orange Tönen an. — 30 k p-Amidoacetanilid werden in üblicher Weise diazotirt und in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 32 k Pyrazolonsulfosäure (aus 2-Hydrazin-5-naphtol-7-sulfosäure und Acetessigester hergestellt) einfliessen gelassen. Nach mehrstündigem Rühren wird angewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren rothen Tönen an. Die Färbungen sind echt gegen Säuren und Alkalien. — Eine aus 9,3 k Anilin in üblicher Weise hergestellte Diazobenzolchloridlösung wird zu einer mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung von 32 k Pyrazolonsulfosäure (aus 2-Hydrazin-5-naphtol-7-sulfosäure und Acetessigester hergestellt) allmählich zugegeben. Sobald die Bildung des Monoazofarbstoffes beendet ist, wird mit Soda alkalisch gemacht und eine aus 15 k p-Amidoacetanilid hergestellte Diazolösung allmählich zufliessen gelassen. Das Gemisch muss zum Schluss alkalisch reagiren. Nach mehrstündigem Rühren ist die zweite Kuppelung ebenfalls beendet. Es wird angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in etwas gelbstichigeren Tönen an, als der vorige. — Zu einer mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 60 k des aus 2 Mol. 2-Hydrazin-5-naphtol-7-sulfosäure und 1 Mol. Dioxyweinsäure dargestellten Pyrazolonderivates wird eine aus 30 k p-Amidoacetanilid in üblicher Weise erhaltene Diazolösung unter Rühren einfliessen gelassen. Nach mehreren Stunden ist die Farbstoffbildung beendet, es wird angewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in violetten Tönen an. — Man kann in dem vorliegenden Verfahren an Stelle von 1 oder 2 Mol. von Diazoverbindungen auch die äquivalenten Mengen von Tetrazoverbindungen verwenden. — Die Verwendung von Tetrazoverbindungen ist in folgen-

den Beispielen beschrieben. — Die aus 18,4 k Benzidin in üblicher Weise hergestellte Tetrazolösung wird in eine schwach essigsaure, mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 64 k Pyrazolonsulfosäure (aus 2-Hydrazin-8-naphtol-6-sulfosäure) eingerührt. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet. Der durch Kochsalz vollständig ausgesalzene Farbstoff wird in üblicher Weise isolirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle gelbbraun. — Zu einer schwach essigsauren, mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung von 32 k Pyrazolonsulfosäure (aus 2-Hydrazin-8-naphtol-6-sulfosäure) wird eine in üblicher Weise aus 10,7 k p-Toluidin hergestellte Diazotoluolchloridlösung zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendigt. Es wird nun alkalisch gemacht und darauf das in bekannter Weise aus 18,4 k Benzidin und 13,8 k Salicylsäure hergestellte Zwischenproduct eingerührt. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung beendet. Der so erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle roth. In folgender Tabelle sind die Nüancen einer Anzahl der nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe aufgeführt:

Farbstoff aus:		färbt Baumwolle
1 Mol. Anilin +	1 Mol. Pyrazolonsulfosäure aus 2-Hydrazin-5-naphtol-7-sulfosäure	orange
2 Mol. p-Amidoacetanilid +		roth
1 Mol. Anilin und 1 Mol. p-Amidoacetanilid +		roth
1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin +		bordeaux
1 Mol. β-Naphtylamin und 1 Mol. Amidoazobenzol +		bräunlich roth
1 Mol. m-Amidobenzoësäure und 1 Mol. o-Anisidin +		roth
½ Mol. Benzidin +	1 Mol. Pyrazolonsulfosäure aus 2-Hydrazin-8-naphtol-6-sulfosäure	gelbbraun
½ Mol. Tolidin +		braunviolett
1 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. des Zwischenproducts aus Benzidin und Salicylsäure +		roth
2 Mol. p-Amidoacetanilid +	1 Mol. Tartrazinsulfosäure aus 2-Hydrazin-5-naphtol-7-sulfosäure (s. Beispiel 4)	violett
½ Mol. Dianisidin und 1 Mol. des Zwischenproducts aus Dianisidin und 1.8-Amidonaphtol-2.4-disulfosäure +	1 Mol. Pyrazolonsulfocarbonsäure aus Oxalessigester und 2-Hydrazin-5-naphtol-7-sulfosäure	blau

Zur Darstellung eines beizenfärbenden Wollfarbstoffes aus 1.8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure lässt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 140710)

auf diese Säure zunächst in saurer Lösung α-Diazonaphtalin und alsdann in alkalischer Lösung die Diazoverbindung der p-Chlor-o-amidophenolsulfosäure einwirken. 14,3 k α-Naphtylamin werden in wässeriger Lösung bei Gegenwart von 60 k Salzsäure (12° B.) mittels 7 k Nitrit diazotirt. Die Diazolösung gibt man dann zu einer Lösung von 24 k 1.8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure in der zur Bildung des Natriumsalzes erforderlichen Menge Soda und lässt die Mischung so lange rühren, bis die Combination zu Monoazofarbstoff beendet ist. Man bringt alsdann den Monoazofarbstoff durch Zusatz von 45 k Soda in Lösung und lässt die aus 23,5 k p-Chlor-o-amidophenolsulfosäure in einer wässerigen Lösung unter Anwendung von 60 k Salzsäure (12° B.) und 7 k Nitrit hergestellte Diazoverbindung einlaufen. Nach etwa 12stündigem Rühren ist die zweite Combination beendet und der erhaltene Farbstoff wird ausgesalzen, abgepresst und getrocknet. Er färbt Wolle in saurer Flotte in tief blauschwarzem Ton, durch Nachbehandeln mit Chromkali wird die Nüance mehr grünlich schwarz und die Färbungen werden ausserordentlich wasch- und decaturecht.

Zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche Wolle auf Zusatz von Kupfersalzen blau färben, diazotirt dieselbe Actiengesellschaft (D.R.P.Nr.144618) die durch Sulfuriren von 4-Chlor-2-amidophenol entstehende Monosulfosäure und kuppelt mit 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure bez. 1.8-Amidonaphtol-2.4-disulfosäure. 22,3 k Chloramidophenolsulfosäure werden in mineralsaurer Lösung mit 7 k Nitrit diazotirt. Die hellgelb gefärbte Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 32 k Amidonaphtoldisulfosäure H einlaufen. Der entstehende leichtlösliche Farbstoff wird durch Zufügen von festem Kochsalz ausgefällt, abfiltrirt und getrocknet. — Ein in allen wesentlichen Eigenschaften ähnliches Product erhält man, wenn an Stelle der Amidonaphtoldisulfosäure H die gleiche Menge Amidonaphtol-2.4-disulfosäure angewendet wird.

Zur Darstellung von Azimidfarbstoffen kuppelt man nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 139908) die Diazoderivate von p-Nitro-o-amidophenol, Nitroamidophenolsulfosäure 1.3.2.5 und 1.3.4.5, Pikraminsäure oder 2.3-Amidonaphtol-6-sulfosäure mit der 1.8-Naphtylendiamin-4-sulfosäure und behandelt die so erhaltenen Azoderivate mit salpetriger Säure. 15,4 k p-Nitro-o-amidophenol werden mit 30 k Salzsäure in etwa 4 hl Wasser gelöst und mit Hilfe von 7 k Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man in eine mit 28 k Natriumacetat versetzte Lösung von 26 k 1.8-diamidonaphtalin-4-sulfosaurem Natron in 3 hl Wasser einlaufen. Der Farbstoff bildet sich langsam und scheidet sich als rothes Pulver ab. Man filtrirt, löst in Wasser und gibt bei 0° 30 k Salzsäure und 7 k Nitrit zur Lösung. Der Azimidfarbstoff fällt als ziegelrother Niederschlag aus. Nach etwa 2 Stunden wird mit 20 k Soda neutralisirt, die Lösung angewärmt und ausgesalzen. Auf Wolle erzeugt der Farbstoff direct violette Färbungen, die durch Nach-

behandlung mit Kupfersalzen in Indigoblau umschlagen. Chromnachbehandlung ergibt ein dunkles Grün. — 26,1 k 2.3-amidonaphtol-6-sulfosaures Natron werden mit 30 k Salzsäure und 7 k Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man in eine mit 28 k Natriumacetat versetzte Lösung von 26 k 1.8-diamidonaphtalin-4-sulfosaurem Natron einfliessen. Nach einigen Stunden fügt man 20 k Soda hinzu, wobei der Farbstoff mit bordeauxrother Farbe in Lösung geht. Er wird durch Kochsalz gefällt, abfiltrirt, wieder aufgelöst und zur Lösung bei 6° 30 k Salzsäure und 7 k Nitrit gegeben. Die anfangs ausgeschiedene Farbstoffsäure geht allmählich mit braunrother Farbe in Lösung. Man neutralisirt mit 20 k Soda und salzt aus. Der so gewonnene Azimidfarbstoff färbt Wolle in saurem Bade violett. Beim Nachkupfern ändert sich die Nüance in ein lebhaftes Marineblau. Chromirung ergibt dunkelgrüne Töne. — In analoger Weise erhält man die Farbstoffe aus

	färbt Wolle mit Kupfersalzen
Pikraminsäure	indigoblau
1.3.2.5-Nitroamidophenolsulfosäure . . .	grünblau
1.3.4.5-Nitroamidophenolsulfosäure . . .	indigoblau.

Das Verfahren zur Darstellung nachchromirbarer bez. nachkupferungsfähiger Monoazofarbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 138268) besteht darin, dass man o-Nitranilin-p-sulfosäure bei Ausschluss von Mineralsäuren in Gegenwart einer organischen Säure mit Nitriten oder die auf gewöhnliche Weise dargestellte Diazoverbindung mit Mineralsäure bindenden Salzen organischer Säuren behandelt, oder auf das nach Pat. 81202 dargestellte Nitrosamin organische Säuren einwirken lässt und die so entstandene Diazoverbindung mit den üblichen Azofarbstoffcomponenten combinirt. 113 Th. des Natriumsalzes der o-Nitrophenylnitrosamin-p-sulfosäure, dargestellt aus 117,5 Th. Ammonsalz der o-Nitranilinsulfosäure (Pat. 81202), werden in 2000 Th. Wasser gelöst. Man versetzt darauf mit einer Lösung von 68 Th. krystallisirtem Natriumacetat in 200 Th. Wasser und mit 30 Th. Eisessig oder der entsprechenden Menge einer verdünnten Essigsäure. Sofort beginnt Gasentwickelung. Man digerirt das Gemisch noch 15 Minuten bei etwa 40°, bis die Gasentwickelung aufhört. Die dunkel-gelbbraune Lösung enthält nun ausschliesslich die neue Diazoverbindung und kann direct zum Kuppeln mit Chromogenen angewendet werden. An Stelle der Essigsäure kann eine entsprechende Menge Oxalsäure o. dgl. angewendet werden. — Zur directen Ueberführung der diazotirten o-Nitranilin-p-sulfosäure in die neue Diazoverbindung werden 117,5 Th. o-nitranilin-p-sulfosaures Ammon in 750 Th. Wasser gelöst, mit 209 Th. Salzsäure von 20° B. und 250 Th. Eis versetzt. Man lässt darauf eine Lösung von 35 Th. Natriumnitrit in 100 Th. Wasser einfliessen. Nach kurzem Rühren ist die Diazotirung beendigt, worauf man die schwerlösliche Diazoverbindung durch Absaugen isolirt, mit Kochsalzlösung wäscht, dann in einer Lösung von 70 Th. krystallisirtem Natriumacetat in

2000 Th. Wasser suspendirt. Nach kurzem Erwärmen auf etwa 45° löst sich die Diazoverbindung unter Gasentwickelung und Verwandlung in die neue Verbindung auf, welche man sofort zur Darstellung der Azofarbstoffe verwenden kann; auch hier kann das Natriumacetat durch das Oxalat ersetzt werden. — Die so erhaltene Diazolösung wird in eine Lösung von 75 Th. β-Naphtol in 2000 Th. Wasser und 58 Th. Natronlauge von 40° B. eingegossen, in welcher man zuvor noch 165 Th. calcinirte Soda aufgelöst hat. Der Farbstoff scheidet sich zum grössten Theile ab. Man vervollständigt die Abscheidung mittels 1000 Th. Kochsalz, saugt ab, presst und trocknet. Die Eigenschaften der bisher als praktisch werthvoll erkannten Combinationen, sowie die Nüance der directen, nachchromirten und nachgekupferten Färbungen gibt folgende Uebersicht.

Farbstoff aus der vorstehend beschriebenen Diazoverbindung und	Nüance der directen Färbung	Nüance der nachchromirten Färbung	Nüance der nachgekupferten Färbung
Resorcin	gelbbraun	rothbraun	kupferbraun
m-Oxydiphenylamin	braun	violettbraun	bläulich roth
β-Naphtol	röthlich braun	violett	lebhaft rothviolett
1.8.4-Amidonaphtol-sulfosäure	violett	grünlich schwarz	reinblau
1.5.7-Amidonaphtol-sulfosäure	röthlich violett	bläulich schwarz	violett
2.8.6-Amidonaphtol-sulfosäure	rothbraun	schwarz	bräunlich violett
m-Toluylendiamin	röthlich braun	violettbraun	violettbraun
1-Naphtol-4-sulfosäure	braunroth	violett	carmoisinroth
Naphtionsäure	gelbroth	roth	gelbroth
β-Naphtolcarbonsäure Schmelzp. 216°	bläulich roth	schwärzlich violett	rothviolett
2.7-Dioxynaphtalin	röthlich braun	schwärzlich violett	röthlich braunviolett
Phenylmethylpyrazolon	gelb	kupferbraun	bräunlich orange

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 144 640) verwendet man statt der mineralsäurebindenden Salze organischer Säuren allgemein mineralsäurebindende Basen oder Salze in äquivalenter Menge oder solchem Ueberschuss, dass dadurch keine Umlagerung in Nitrosamin erfolgt, und hält zugleich die Reactionstemperatur so niedrig, dass die Diazoverbindungen nicht zerstört werden, wobei an Stelle der p-Sulfosäure des o-Nitranilins

hier auch das p-Nitroderivat desselben verwendet werden kann. — In einen Brei von Nitrosylsulfat, welchen man herstellt, indem man 16 Th. gut getrocknetes Natriumnitrit in 100 Th. Schwefelsäure von 66° B. kalt einrührt und dann bis zur Lösung des Nitrits vorsichtig auf 70 bis 80° erhitzt, trägt man nach dem Erkalten auf gewöhnliche Temperatur 36,5 Th. Dinitranilin ein. Nach 2- bis 3stündigem Rühren ist die Diazotirung fertig. Man giesst darauf den braungelben Brei auf 500 Th. Eis. Die so erhaltene stark schwefelsaure Diazolösung wird unter gutem Rühren in eine Lösung von 106 Th. calc. Soda in 1500 Th. Wasser eingetragen, welche zuvor noch mit 2000 Th. Eis versetzt worden ist. Nach wenigen Minuten ist die Reaction beendigt. Man versetzt dann mit einer Lösung von 70 Th. β-naphtholdisulfosaurem Natron R und 100 Th. calc. Soda in 1000 Th. Wasser. Nach 2- bis 3stündigem Rühren kocht man auf, filtrirt von der kleinen Menge von Verunreinigungen ab und salzt aus dem Filtrat den Farbstoff mit 500 Th. Kochsalz aus. Dann wird kalt filtrirt, gepresst und getrocknet.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 139 327) geht man statt von der o-Nitranilin-p-sulfosäure, von der 1.2.4-Trichlor-3-anilin-5-sulfosäure aus. Zur Darstellung der 1.2.4-Trichlor-3-anilin-5-sulfosäure lässt man in 350 Th. Oleum von 23 Proc. bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur 92 Th. Trichlorbenzol einfliessen. Sobald eine Probe des Gemisches sich in Wasser glatt auflöst, lässt man 100 Th. eines wasserfreien Nitrirgemisches, enthaltend 36 Proc. HNO_3 und 14 Proc. freies SO_3, ebenfalls bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zutropfen. Sobald keine Salpetersäure mehr vorhanden ist, giesst man auf 500 Th. Eis und versetzt die wässerige Lösung unter Rühren mit etwa 20 Th. festem Kochsalz. Das ausgeschiedene Natronsalz der Nitrotrichlorbenzolsulfosäure wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Zur Reduction werden 250 Th. desselben eingetragen in ein Gemisch aus 1200 Th. Wasser, 100 Th. Eisenpulver und 25 Th. Essigsäure von 30 Proc. Nach beendigter Reduction wird mit Soda alkalisch gemacht, vom Eisenschlamm abfiltrirt und das Filtrat noch heiss mit Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisirt die T r i c h l o r a n i l i n s u l f o s ä u r e in farblosen, grossen, glänzenden Schuppen aus. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem. — Zur Darstellung der normalen Diazoverbindung aus 1.2.4-Trichlor-3-anilin-5-sulfosäure und Ueberführung derselben in die neue Diazoverbindung werden 14 Th. Trichloranilinsulfosäure in etwa 150 Th. heissen Wassers gelöst, und die auf 25 bis 30° abgekühlte Lösung mit einer concentrirten Lösung von 3,5 Th. Natriumnitrit und gleich darauf mit etwa 12 Th. Salzsäure von 21° B. versetzt. Die Diazotirung ist fast momentan beendet und die Diazoverbindung als blassgelblicher, pulveriger Niederschlag fast vollständig abgeschieden. Man versetzt alsdann mit einer Lösung von etwa 34 Th. krystallisirtem Natriumacetat in 100 Th. Wasser und digerirt bei gewöhnlicher Temperatur. Schon nach etwa $^1/_4$ Stunde ist die normale Diazoverbindung verschwunden und die Diazoverbindung

der Amidodichlorphenolsulfosäure theils mit röthlich gelber Farbe in Lösung, theils in Form von gelben glänzenden Kryställchen abgeschieden. — Zur Herstellung des Farbstoffes wird die erhaltene Lösung der Diazodichlorphenolsulfosäure eingegossen in eine mit überschüssiger Soda versetzte wässerige Lösung von 7,5 Th. β-Naphtol und etwa 10 Th. Natronlauge von 40° B. Die Bildung des violetten Farbstoffs ist nach kurzer Zeit beendet; man versetzt zur völligen Abscheidung desselben mit etwas Kochsalzlösung, filtrirt, presst und trocknet. In analoger Weise geschieht die Combination mit den anderen Azofarbstoffcomponenten nach Maassgabe der für dieselben geeigneten Combinationsbedingungen. Nachstehende tabellarische Uebersicht gibt die Eigenschaften einiger der dargestellten Combinationen, sowie die Färbung der directen, nachchromirten und nachgekupferten Färbungen.

Farbstoff aus der neuen Diazoverbindung und	Aussehen in trockenem Zustande	Lösung in Wasser neutral	Ton der Färbung: directen	nachchromirten	nachgekupferten
m-Phenylendiamin	schwarzbraunes Pulver	röthlich gelb	bräunlich orange	braun	violettbraun
Resorcin	rothbraunes Pulver	röthlich gelb	braungelb	röthlich braun	röthlich braun
β-Naphtol	schwärzliches Pulver	rothviolett	rothbraun	violettbraun	carmoisinroth
α-Naphtolcarbonsäure	violettschwarzes Pulver	schmutzig rothbraun	braun	röthlich braun	rothbraun
2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure (alkal. comb.)	braunes schwach bronzeglänzendes Pulver	gelblich roth	gelbroth	kupferbraun	bläulich roth
1.8.4-Amidonaphtolsulfosäure (alkal. comb.)	schwarzes grün glänzendes Pulver	violett	violett	russischgrün	rein blau

Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen blaurothen Azofarbstoffs, zum Zweck der Erzielung waschechter rother Färbungen und von rothen Farblacken der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 140 690) besteht darin, dass man m-Diamido-p-dimethoxydiphenylmethan nach erfolgter Tetrazotirung mit 2 Mol. β-Naphtol auf der Faser oder in wässeriger Lösung bei An- oder Abwesenheit eines Substrates combinirt. Zur Darstellung des m-Dinitro- und Diamido-p-dimethoxydiphenylmethans wurden gemäss Pat. 72 490 153 Th. (= 1 Mol.) o-Nitranisol bei 15 bis 20° in 500 Th. Schwefelsäure von 66° B. eingerührt, das Gemisch wurde bei derselben Temperatur allmählich mit 38 Th. Formaldehyd von 40 Proc. versetzt. Die nach kurzer Zeit erstarrte Masse wurde so lange weiter gerührt, bis

der Geruch nach Aldehyd verschwunden war. Man giesst in 5000 Th. Wasser, filtrirt und wäscht bis zum Verschwinden der sauren Reaction. — Das fein zerriebene, schwach gelb gefärbte Condensationsproduct wird allmählich bei Wasserbadtemperatur eingetragen in ein Gemisch von 250 Th. Eisen, 500 Th. Wasser und 30 Th. Essigsäure. Nach beendigter Reduction macht man mit 10,6 Th. calc. Soda alkalisch und filtrirt nach dem Erkalten den Eisenschlamm und damit auch das unlösliche Reductionsproduct ab. Die Base wird den Eisenverbindungen durch Alkohol entzogen. Nach dem Eindampfen des Alkohols hinterbleibt sie als eine braungelbe Masse; zur Reinigung kann man dieselbe in Wasser unter Zusatz von Salzsäure lösen und durch Kochsalz als salzsaures Salz wieder abscheiden. — Das Dinitrocondensationsproduct ist grauweiss; aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt schmilzt es bei etwa 160°. Es ist unlöslich in Wasser. — Zur Farbstoffdarstellung auf der Faser werden 33,1 Th. des salzsauren Salzes der Diamidobase in etwa 1000 Th. Wasser und 35 Th. Salzsäure von 21° B. gelöst und nach dem Abkühlen mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 14 Th. Natriumnitrit versetzt. Nach der (sehr rasch beendeten) Tetrazotirung werden 40 Th. krystallisirtes Natriumacetat zugegeben und dann die Lösung auf 2000 Vol. aufgefüllt. — Man klotzt mit einer Lösung von 20 Th. β-Naphtol, 20 Th. Natronlauge von 40° B. und 50 Th. Türkischrothöl in 910 Th. Wasser und trocknet. Der Stoff passirt auf der Klotzmaschine langsam die Tetrazoflüssigkeit, wird etwa 2 Minuten an der Luft verhängt, sodann gespült, 5 Minuten bei 50° mit einer Lösung von 5 Th. Seife in 1000 Th. Wasser geseift und, event. auf der Kupfertrommel, getrocknet. — Für die Darstellung eines Farblackes verwendet man unter Benutzung der obigen Tetrazolösung an Stelle der mit β-Naphtol imprägnirten Faser eine erforderlichenfalls noch mit Acetat versetzte Lösung von β-Naphtolnatrium, welcher u. U. ein beliebiges Substrat (Blanc fix u. dgl.) beigemischt ist.

Verfahren zur Darstellung eines substantiven, grünblauen Diazofarbstoffes, welcher auf der Faser diazotirt, mit β-Naphtol sehr echte blaue Töne liefert, derselben Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 141 398) besteht darin, dass man Nitroamidohydrochinondimethyläther diazotirt und mit Naphtolsulfosäure 2.6 kuppelt, den entstandenen Nitrofarbstoff mit Schwefelalkali zum Amidoazokörper reducirt, den letzteren wieder diazotirt und mit 1-6 oder 1.7-Naphtylaminsulfosäure bez. mit einem Gemisch dieser Säuren kuppelt. — 20 Th. Diamidohydrochinondimethyläther in feiner Vertheilung, suspendirt in 400 Th. Wasser, werden mit 40 Th. Salzsäure von 19° B. versetzt und mit einer Lösung von 7 Th. Nitrit bei einer Temperatur von etwa 30° diazotirt. Die filtrirte Diazolösung wird dann eingegossen in eine Lösung von 25 Th. 2.6-naphtolsulfosaurem Natron, welcher man zuvor 25 Th. calcinirter Soda zugegeben hat. Nach vollzogener Kuppelung wird der Nitrofarbstoff mit einer Lösung von 36 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium bei mässiger

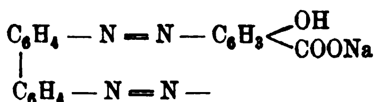
Temperatur reducirt. Der so erhaltene Zwischenfarbstoff, dessen neutrale Lösung rothviolett ist, wird dann ausgesalzen, in 2000 Th. Wasser gelöst, die Lösung mit 10 Th. Nitrit versetzt und in verdünnte Salzsäure eingegossen, wobei sich die braune Diazoverbindung ausscheidet. — Nach vollendeter Diazotirung wird die Diazoverbindung filtrirt, mit etwas Wasser verrührt und in eine mit 10 Th. krystallisirtem Natriumacetat versetzte Lösung von 25 Th. 1.6- oder 1.7-naphtylaminsulfosaurem Natron eingebracht. Ist die Kuppelung zu Ende, so wird der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Derselbe stellt ein schwarzbraunes, metallglänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser mit rein blauer Farbe löst.

Verfahren zur Darstellung von Wolle und Seide in saurem Bade anfärbenden und beim Nachkupfern bez. Nachchromiren echte Färbungen liefernden Alkalibisulfitverbindungen des Farbstoffs aus diazotirter p-Chlor-o-amidophenol-o-sulfosäure und β-Naphtol der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 141 497) besteht darin, dass man diesen Farbstoff in wässeriger oder alkoholischer Lösung bez. Suspension mit Alkalibisulfiten in der Wärme digerirt. — 11,2 Th. Chloramidophenolsulfosäure werden unter Zusatz der nothwendigen Menge Alkali in der etwa 15fachen Menge Wasser gelöst, mit einer concentrirten Auflösung von 3,5 Th. Natriumnitrit und dann mit der erforderlichen Menge Salzsäure versetzt. Die anfangs theilweise ausgeschiedene Amidosäure geht nach kurzer Zeit vollständig in Lösung. Die klare, tiefgelb gefärbte Diazolösung wird eingegossen in eine sodaalkalische Lösung von 7,5 Th. β-Naphtol und 6 Th. Natronlauge 40° B. Man erhitzt alsdann unter Rühren auf etwa 40 bis 45°, wobei die Farbstoffbildung in der Regel in etwa 1 bis 2 Stunden beendet ist. Der vollständig abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt, gepresst und getrocknet. — 40 Th. des so erhaltenen Farbstoffs werden als nicht vorher getrockneter Presskuchen mit 1200 Th. heissen Wassers angeschlämmt und dann bei 80° mit einer 80° heissen Lösung von 90 Th. kryst. neutralen Natriumsulfit in 500 Th. Wasser versetzt. Unter Rühren wird sehr langsam ein Strom von schwefliger Säure eingeleitet, wobei der als blaues Krystallpulver suspendirte Farbstoff allmählich in Lösung geht und die Farbe der Mischung von violett durch gelbbraun in hell gelbroth übergeht. Nach erfolgter Umsetzung, wozu 3 bis 5 Stunden erforderlich sind, wird von Spuren unveränderten Ausgangsmaterials heiss abfiltrirt und aus der abgekühlten Lösung auf Zusatz von Chlorkalium die Kaliumbisulfitverbindung als gelb bis gelbrothes Pulver abgeschieden. Verwendet man an Stelle von Chlorkalium Kochsalz, so scheidet sich die Natriumbisulfitverbindung als rothes bez. bräunlich rothes Pulver aus. Trocknet man bei hoher Temperatur, z. B. 100°, so färben sich diese Bisulfitverbindungen leicht an der Oberfläche etwas braun, ohne dass jedoch eine nachweisbare Zersetzung erfolgen würde. — Die so erhaltenen Bisulfitverbindungen lösen sich leicht mit gelblichrother Farbe in Wasser, schwer in Alkohol.

Zur Darstellung von o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure-azo-β-Naphtol behandelt dieselbe Badische Fabrik (D. R. P. Nr. 141538) den durch Kuppeln der Diazoverbindung der 2-Chlor-3-nitranilin-5-sulfosäure mit β-Naphtol erhältlichen Monoazofarbstoff mit Alkalien. Zur Darstellung der 2-Chlor-3-nitranilin-5-sulfosäure wird eine concentrirte, heisse, wässerige Lösung von 800 Th. krystallisirtem Eisenvitriol mit so viel Soda versetzt, dass nahezu alles Eisen ausgefällt ist, aber das Gemisch keine alkalische Reaction aufweist. Man trägt den so erhaltenen, im Wesentlichen aus Eisenoxydulcarbonat bestehenden Brei in eine Suspension von 160 Th. Kaliumsalz der o-o-Dinitrochlorbenzolsulfosäure in etwa 1000 Th. Wasser ein und erwärmt allmählich auf 60 bis 90°. Der Reactionsverlauf kann an der Entwickelung von Kohlensäure und Umwandlung des grünen Oxydulschlammes in braunes Eisenoxydhydrat verfolgt werden. Nach beendeter Einwirkung wird mit wenig Soda schwach alkalisch gemacht, heiss filtrirt und erforderlichenfalls das Kaliumsalz der entstandenen Chlornitranilinsulfosäure durch Einengen des Filtrates und Versetzen mit Chlorkalium abgeschieden. Für die Darstellung des Farbstoffs ist eine solche Abscheidung nicht erforderlich. Das so erhaltene Kaliumsalz der Chlornitranilinsulfosäure ist in trockenem Zustand gelblich gefärbt; es ist leicht löslich in Wasser und wird daraus auf Zusatz von Chlorkalium als krystallinischer Niederschlag gefällt; in Alkohol ist es schwer löslich; beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es unter Feuererscheinung. — 274,5 Th. des so dargestellten Kaliumsalzes der 2-Chlor-3-nitranilin-5-sulfosäure bez. eine entsprechende Menge der Reductionslauge werden unter Zusatz der erforderlichen Menge Salzsäure und Nitrit zweckmässig unter guter Kühlung durch Eis diazotirt. Bei genügend grosser Concentration scheidet sich die gebildete Diazoverbindung theilweise in schwach gelblich gefärbten glänzenden Blättchen ab. Man lässt die so erhaltene Diazolösung unter Rühren eintropfen in eine Suspension von etwa 150 Th. β-Naphtol (hergestellt durch Fällen einer wässerigen Lösung von β-Naphtolnatrium mit Essigsäure), welches mit überschüssigem Natriumacetat versetzt ist, und erhitzt so lange auf etwa 50°, bis die Kuppelung beendet ist. Zur Umwandlung in den Nitroamidophenolsulfosäurefarbstoff kann man das Reactionsgemisch direct mit Natronlauge versetzen oder aber den abfiltrirten und abgepressten Farbstoff mit verdünnter Natronlauge behandeln. 5 Th. trockener Farbstoff bez. eine entsprechende Menge feuchten Presskuchens werden in 100 Th. Wasser gelöst, mit etwa 4 bis 6 Th. Natronlauge von 40° B. versetzt und am Rückflusskühler gekocht, bis der rothe Chlorfarbstoff völlig in den blauvioletten Hydroxylfarbstoff übergegangen ist. Nach dem Entfernen der überschüssigen Natronlauge mit Salzsäure und Versetzen mit Kochsalz scheidet sich der gebildete Farbstoff schon in der Wärme in blauvioletten Flocken ab.

Zur Darstellung beizenfärbender Disazofarbstoffe für Wolle kuppelt die Badische Anilin- und Sodafabrik

(D. R. P. Nr. 143897) Tetrazodiphenyl einerseits mit Salicylsäure, andererseits mit 1.3-Naphtolsulfosäure oder ihren in β-Stellung weitersulfirten Abkömmlingen oder den acidylamido-substituirten Derivaten dieser Säuren, mit Ausnahme der Acetyl-J-Säure. Die auf übliche Weise aus 18,4 k Benzidin, 60 k Salzsäure, 13,8 k Natriumnitrit dargestellte Lösung von Tetrazodiphenylchlorid lässt man einlaufen in eine Lösung von 13,8 k Salicylsäure, 80 k Soda calcinirt in 5 hl Wasser. Nach einigen Stunden ist die Bildung des Zwischenproductes beendet, welches sich in Form eines gelb- bis rothbraunen Niederschlages abscheidet. Hierzu gibt man die Lösung von 34,8 k 1.3.6-Naphtoldisulfosäure, 10 k Soda calcinirt in 5 hl Wasser, rührt 12 Stunden lang, kocht auf, fällt mit Salz, filtrirt noch heiss, presst und trocknet. — Die aus 18,4 k Benzidin, 60 k Salzsäure, 13,8 k Nitrit auf die übliche Weise hergestellte Lösung von Tetrazodiphenylchlorid wird eingegossen in eine Lösung von 34,8 k des Natronsalzes der 1-Naphtol-3.6-disulfosäure, 100 k Soda in 10 hl Wasser. Nachdem die Bildung des Zwischenproductes beendet ist, wird dasselbe ausgesalzen, abfiltrirt und in eine Lösung von 13,8 k Salicylsäure, 20 k Soda in 5 hl Wasser, der noch 12 k Natronlauge 40° B. zugesetzt sind, eingetragen. Nach etwa 12stündigem Rühren wird aufgeheizt, heiss ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet. Zu der Mischung, welche den aus 18,4 k Benzidin, 13,8 k Nitrit, 60 k Salzsäure und 13,8 k Salicylsäure, 80 k Soda auf übliche Weise hergestellten Zwischenkörper



in Suspension enthält, lässt man eine Lösung von 34,3 k 2-Benzoylamido-5-naphtol-7-sulfosäure, 20 k Soda in 5 hl Wasser hinzulaufen, rührt 12 Stunden, heizt auf, salzt heiss aus, filtrirt, presst und trocknet.

Zur Darstellung eines nachchromirbaren, secundären Disazofarbstoffs aus p-Chlor-o-amidosalicylsäure kuppelt dieselbe Badische Fabrik (D. R. P. Nr. 144475) die Diazoverbindung derselben mit 1,6- oder 1,7-Naphtylaminsulfosäure bez. dem Gemisch dieser beiden Säuren und kuppelt nach neuerlicher Diazotirung mit β-Naphtol. Es werden z. B. 18,75 Th. p-Chlor-o-amidosalicylsäure mit der nöthigen Menge Soda in etwa 600 Th. heissem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man 6,9 Th. Natriumnitrit in conc. wässeriger Lösung zu und lässt dann 35 Th. Salzsäure von 21° B. rasch einlaufen. Die Diazotirung ist fast momentan beendet. Die gelbe Diazoverbindung, die sich grösstentheils aus der Flüssigkeit in gelben Nadeln abscheidet, lässt man in eine Lösung von 24,5 Th. des Natriumsalzes der α-Naphtylaminsulfosäure $\left\{\begin{matrix}1,6\\1,7\end{matrix}\right.$ in etwa 400 Th. Wasser einfliessen. Nach etwa einstündigem Rühren gibt man 13,6 Th. krystallisirtes Natriumacetat zu und rührt weitere 7 Stunden unter Anwärmen

auf etwa 40°. Nach dem Stehen über Nacht ist die Combination beendet. — Zur weiteren Verarbeitung kann man entweder den erhaltenen Zwischenfarbstoff mit etwa 50 Th. Salzsäure von 21° B. ausfällen und abfiltriren, oder aber ohne Abscheidung die Combination direct weiter verarbeiten. In beiden Fällen stellt man durch Zusatz von Soda eine klare orangerothe Lösung her, welche man mit 6,9 Th. Natriumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung, etwas Eis und etwa 60 Th. Salzsäure von 21° B. versetzt. Nach etwa $^1/_2$stündigem Rühren ist die braune, in Wasser schwer lösliche Diazoverbindung gebildet. Man giesst alsdann unter Rühren in eine mit Soda versetzte Lösung von 16 Th. β-Naphtol in 13 Th. Natronlauge von 40° B. ein. Nach etwa dreistündigem Rühren wird der vollständig abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, gepresst und getrocknet. Das so erhaltene Product bildet ein grünschwarzes, metallisch glänzendes Pulver, das sich in kaltem Wasser mit rothvioletter Farbe löst.

Zur Herstellung rother Disazofarbstoffe für Wolle kuppelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 144 759) Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl einerseits mit p-Kresol, andererseits mit 2.6.8-Naphtoldisulfosäure (G-Salz). Die aus 18,3 k Benzidin mit 60 k Salzsäure und 14 k Nitrit auf die übliche Weise hergestellte Tetrazolösung wird mit der Lösung von 34,8 k 2.6.8-Naphtoldisulfosäure G (neutrales Natronsalz) und 40 k Soda calc. in etwa 8 hl Wasser zum Zwischenkörper vereinigt. Nach Bildung desselben wird eine Lösung von 10,8 k p-Kresol und 12 k Natronlauge (oder von 13 k p-Kresolnatrium 100 Proc.) in etwa 150 *l* Wasser hinzugegeben. Nach beendigter Kuppelung salzt man aus und filtrirt. — Ersetzt man in diesem Beispiel das Tetrazodiphenyl durch die äquivalente Menge Tetrazo-o-ditolyl, so erhält man einen Farbstoff von etwas blauerer Nüance und im Uebrigen gleichen Eigenschaften.

Verfahren zur Darstellung eines nachchromirbaren bez. nachkupferungsfähigen Monoazofarbstoffes für Wolle aus 1-Chlor-2-naphthylamin-5-sulfosäure bez. 2-Naphthylamin-1.5-disulfosäure derselben Badischen Fabrik (D. R. P. Nr. 145 906) besteht darin, dass man die genannten β-Naphthylamin-sulfosäuren diazotirt, deren Diazoverbindungen mit mineralsäurebindenden Mitteln behandelt und die so erhaltene 2-Diazo-1-naphtol-5-sulfosäure mit β-Naphtol combinirt. — 257,5 Th. 1-Chlor-2-naphthylamin-5-sulfosäure bez. 325 Th. des sauren Natronsalzes der 2-Naphthylamin-1.5-disulfosäure werden in üblicher Weise diazotirt. Die Diazolösung wird mit so viel Soda versetzt, dass ausser der zur Abstumpfung überschüssiger Mineralsäure und zur Neutralisation der Sulfogruppen erforderlichen Menge noch 1 bis 2 Mol. Natriumcarbonat im Ueberschuss angewendet werden. Nach etwa 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder aber nach etwa 1 Stunde beim Erwärmen auf 50 bis 60° ist der Ersatz des Chloratoms bez. der einen Sulfogruppe vollzogen, daran erkenntlich, dass die gelbrothe Lösung mit Resorcin in der Kälte nicht

mehr kuppelt, dagegen bei schwachem Erwärmen oder längerem Stehen einen blauvioletten Farbstoff liefert. Man versetzt alsdann mit einer concentrirten Lösung von etwa 180 bis 200 Th. β-Naphtol in der erforderlichen Menge Natronlauge (ein Ueberschuss an β-Naphtol über die theoretische Menge beschleunigt die Combination und erhöht die Farbstoffausbeute) und erwärmt unter Rühren mehrere Stunden auf 50 bis 80°. Der grossentheils mit rein blauer Farbe in Lösung befindliche Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalzlösung gefällt, abfiltrirt und erforderlichen Falls durch Umlösen gereinigt.

Zur Darstellung rother, nach dem Chromiren blau- bis violettschwarzer Wollfarbstoffe vereinigen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 138 043) die Diazoverbindung der 4-Chlor-2-amidophenol-6-sulfosäure mit β-Naphtol oder dessen 6- oder 7-Sulfosäure. 24,5 k chloramidophenolsulfosaures Natrium (100proc.) werden in 5 hl Wasser gelöst, mittels 26 k Salzsäure von 19° B. und 7 k Natriumnitrit diazotirt. Die gelbe, klare Diazolösung wird unter Rühren in eine Lösung von 15 k β-Naphtol in 12 k Natronlauge (40° B.) nebst 2,5 k calc. Soda in etwa 5 hl Wasser einlaufen gelassen. Der Farbstoff scheidet sich sofort in Form eines dunkelblauen krystallinischen Niederschlages ab. Er wird nach einiger Zeit nach Zusatz von wenig Salz abfiltrirt. — Die so erhaltene Diazolösung wird zugefügt zu einer Lösung von 26 k naphtolsulfosaurem Natrium 2, 6 nebst 15 k calc. Soda in etwa 5 hl Wasser. Die Lösung färbt sich dunkelblau und es scheidet sich ein Theil des Farbstoffes ab. Durch Zusatz von Salz wird völlig abgeschieden und dann abfiltrirt. — Die so erhaltenen Farbstoffe sind dunkelblaue, bronzeglänzende Pulver, die sich in Wasser mit blauer bis blauvioletter Farbe lösen. Durch Säure schlägt die Färbung in roth um. Sie ziehen mit rother Farbe auf ungebeizte Wolle. Diese Färbung wird durch Nachbehandlung mit Bichromat in ein absolut echtes Violett- bis Blauschwarz verwandelt.

Verfahren zur Herstellung von violetten bis schwarzen Beizenfarbstoffen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 139 213) besteht darin, dass man diazotirtes 3-Amido-5-nitro-4-kresol, entstanden durch partielle Reduction von 3.5-Dinitro-4-kresol mit β-Naphtolsulfosäuren kuppelt. 16,8 Th. Nitroamidokresol werden in 4 Th. Aetznatron und der nöthigen Menge Wasser gelöst, 6,9 Th. Nitrit hinzugefügt und die gekühlte Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen, welche aus 28 Th. techn. Salzsäure von etwa 30 Proc. hergestellt ist. Die braungelbe Diazoverbindung lässt man einfliessen in eine Lösung von 25 Th. β-naphtolsulfosaures Natron F und 15 Th. Soda in der nöthigen Menge Wasser. Das Gemisch färbt sich allmählich blauviolett und es scheiden sich metallglänzende Farbstoffkryställchen aus. Durch gelindes Erwärmen wird die Farbstoffbildung beschleunigt. Der Farbstoff wird durch Salz völlig abgeschieden. Er bildet ein metallglänzendes dunkles Pulver, welches sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst, die durch

Säure in roth umschlägt. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade roth an; diese Färbung wird durch Chromiren tiefviolett und zeigt dann hervorragende Echtheitseigenschaften.

Verfahren zur Darstellung von auf der Faser weiter diazotirbaren blauen bis blauschwarzen substantiven secundären Disazofarbstoffen aus Monoacetyl-p-diamidohydrochinondialkyläther derselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 139 286) besteht darin, dass man genannten Aether mit 1-Naphtylamin-6- bez. -7-monosulfosäure combinirt, die entstandene Amidoazoverbindung weiter diazotirt, mit 2-Naphtol-6-sulfosäure oder mit 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure kuppelt und in den so erhaltenen Producten die Acetylgruppe abspaltet. — Monoacetyl-p-diamidohydrochinondimethyläther wird in üblicher Weise diazotirt und mit der äquivalenten Menge 1-Naphtylamin-6- bez. -7-monosulfosäure gekuppelt. Die erhaltene Amidoazoverbindung wird dann nochmals diazotirt, mit 2-Naphtol-6-sulfosäure gekuppelt und darauf in üblicher Weise die Acetylgruppe abgespalten. Der so erhaltene Farbstoff bildet nach dem Trocknen ein dunkles Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle in blauen Tönen an. Die Färbung geht beim Diazotiren auf der Faser und Entwickeln mit β-Naphtol in ein waschechtes Blau über. — Wird in diesem Beispiel die 2-Naphtol-6-sulfosäure durch eine äquivalente Menge 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure ersetzt, so gelangt man zu einem blauschwarzen Farbstoff, der durch Diazotiren auf der Faser und Entwickeln mit den bekannten Entwicklern, wie z. B. β-Naphtol, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin u. s. w., in ein waschechtes Blauschwarz übergeht.

Zur Darstellung von Azimidoazofarbstoffen lassen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 143 387) die Diazoverbindungen der Pikraminsäure oder der 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure oder des 4-Nitro-2-amidophenols auf die 1.8-Azimidonaphtalin-4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken. 25,6 k 6-nitro-2-amidophenol-4-sulfosaures Natrium werden mit 7 k Nitrit und 30 k Salzsäure (20° B.) diazotirt. Die gelbe Diazolösung lässt man zu einer abgekühlten Lösung von 26 k 1.8-Azimidonaphtalin-4-sulfosäure und 60 k Soda in etwa 6 hl Wasser einlaufen. Die zunächst gelbbraun aussehende Färbung der Mischung geht über grün in blau über. Nach mehreren Stunden wird langsam aufgewärmt und mit der nöthigen Menge Kochsalz ausgesalzen. Der Farbstoff scheidet sich krystallinisch ab. — In gleicher Weise erfolgt die Darstellung der anderen Farbstoffe, indem die Diazoverbindungen aus 22,1 k pikraminsaurem Natrium oder 15,4 k Nitroamidophenol zur Anwendung kommen. Hierbei scheiden sich die Farbstoffe schon ohne Salzzusatz grösstentheils krystallinisch ab. Die erhaltenen Farbstoffe sind identisch mit den nach dem Verfahren des Pat. 139 908 dargestellten entsprechenden Combinationen.

Farbstoff aus:		Saure Färbung auf Wolle	Nachbehandelt mit Kaliumbichromat	Nachbehandelt mit Kupfersulfat
Pikraminsäure (diaz.) +	1.8-Azimidonaphtalin-4-sulfosäure	blauschwarz	grün	indigoblau
6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure (diaz.) +	1.8-Azimidonaphtalin-4-sulfosäure	violettschwarz	grün	blau
4-Nitro-2-amidophenol (diaz.) +	1.8-Azimidonaphtalin-4-sulfosäure	trübes Bordeaux	grün	dunkelblau

Monoazofarbstoff für Wolle. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 143 892) haben gefunden, dass man aus diazot. 6-Nitro-2-amido-1-phenol-4-sulfosäure einerseits und β-Naphtol andererseits einen Monoazokörper erhält, welcher Wolle direct tiefviolett anfärbt und durch Chromiren in eine schwarze Färbung übergeführt werden kann. Die Farbkraft ist eine bedeutende, Wasser-, Säure-, Alkali-, Licht-, Reib- und Schwefelechtheit ist eine vorzügliche, die Walk- und Decaturechtheit ist vollkommen und das Egalisirungsvermögen ein ausgezeichnetes, indem selbst minderwerthiges loses Wollmaterial vollkommen gleichmässig angefärbt wird. — 3,84 k nitroamidophenolsulfosaures Natron werden in 1 hl Wasser gelöst, 3,3 *l* Salzsäure von 30 Proc. zugesetzt und bei 10 bis 15° diazotirt. Die gelbgefärbte Diazolösung lässt man einfliessen in eine kalt gehaltene Lösung von 0,70 k Aetznatron, 3,30 k calc. Soda und 2,20 k β-Naphtol in 50 *l* Wasser. Die Farbstoffbildung tritt sofort ein, indem sich die Flüssigkeit blauviolett färbt. Der Farbstoff scheidet sich zum grössten Theil als grünlich bronzefarbener Niederschlag ab. Man erwärmt auf etwa 45° und rührt einige Stunden bei dieser Temperatur. Durch Zusatz von wenig Salz wird auch der kleine in Lösung befindliche Theil des Farbstoffes abgeschieden.

Verfahren zur Darstellung eines reinblauen Monoazofarbstoffes für Wolle derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 146 210) besteht darin, dass man entweder Monoacetyl-p-diamidohydrochinondialkyläther diazotirt, in üblicher Weise mit Chromotropsäure kuppelt und die Acetylgruppe nach bekannten Methoden abspaltet, oder p-Nitroamidohydrochinondialkyläther diazotirt, mit Chromotropsäure kuppelt und dann die Nitrogruppe in üblicher Weise mit Schwefelnatrium reducirt, oder endlich p-Diamidohydrochinondialkyläther monodiazotirt und mit Chromotropsäure kuppelt. — 4,2 g Acetyldiamidohydrochinondimethyläther werden in üblicher Weise (wie Acetyl-

p-Phenylendiamin) diazotirt, die Diazolösung eingegossen in eine Auflösung von 10 g Chromotropsäure, 81proc., und 15 g Soda, dann 10 cc Natronlauge zugesetzt und 2 Stunden gerührt. Nach beendeter Kuppelung werden 100 g conc. Natronlauge zugegeben und zwecks Verseifung etwa $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Die heisse, stark alkalische Lösung wird dann mit Salzsäure versetzt, bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagirt und darauf mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Nach dem Erkalten filtrirt man den ausgeschiedenen Farbstoff ab, presst und trocknet.

Verfahren zur Darstellung eines in Wasser löslichen, Wolle beim Nachchromiren violettschwarz färbenden Farbstoffs, dessen Hauptbestandtheil ein Diazofarbstoff ist, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 147 880) besteht darin, dass man 1 Mol. o-o-Tetrazophenol-p-sulfosäure auf 2 Mol. β-Naphtol einwirken lässt. 20,4 k o-o-Diamidophenolsulfosäure, die man durch Reduction der o-o-Dinitro-p-phenolsulfosäure gewinnen kann, werden mit 60 k Salzsäure und 14,4 k Natriumnitrit in die leicht lösliche gelbe Tetrazoverbindung übergeführt und die Lösung derselben allmählich einer Lösung von 29,2 k β-Naphtol und 60 k Natronlauge zugegeben. Die Bildung des Farbstoffs vollzieht sich in kurzer Zeit und dieser kann durch Kochsalz aus der Lösung ausgeschieden werden. Er wird als blauschwarzes Pulver erhalten, dessen violette wässerige Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren in Roth umschlägt. Er färbt Wolle rothbraun und die Färbung geht beim Nachchromiren in ein echtes Violettschwarz über.

Verfahren zur Darstellung wasserunlöslicher echter Azofarbstoffe in der Färberei, Druckerei und Lackfabrikation derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 141 516) besteht darin, dass man die Diazoverbindungen der Amidophenolbenzyläther bez. der Amidokresolbenzyläther auf der Faser oder bei Anwesenheit eines Substrats oder auch ohne ein solches in üblicher Weise mit β-Naphtol kuppelt. Für die Zwecke der Färberei und Druckerei wird der Baumwollstoff oder das Baumwollgarn in bekannter Weise mit Naphtollösung imprägnirt, getrocknet und dann mit der entsprechend abgestumpften Diazolösung ausgefärbt bez. bedruckt. Die Fertigstellung des gefärbten oder bedruckten Materials geschieht dann in üblicher Weise. — 25 g β-Naphtol, 50 cc Natronlauge 22° B. und 20 g Paraseife PN (ricinusölsaures Ammon) werden mit heissem Wasser gelöst und die Lösung auf 1 *l* eingestellt. — Für die Diazolösung A werden 24 g salzsaures o-Amidophenolbenzyläther mit 16 cc Salzsäure 22° B. und 50 cc Wasser verrieben, hierauf 150 cc Wasser und 150 g Eis und dann unter Rühren 26 cc Nitritlösung 250:1000 zugegeben. Nach erfolgter Diazotirung wird auf 500 cc verdünnt und filtrirt. — Die Herstellung der Diazolösung B erfolgt wie bei A, aber unter Verwendung von 24,8 g salzsaurem o-Amido-p-kresolbenzyläther.

Färbebad:

Diazolösung A (B)	500 cc
Wasser	1500 „
Natriumacetat, kryst.	30 g
	2 l

Druckfarbe:

Diazolösung A (B)	500 cc
Traganth 60 : 1000	470 g
Natriumacetat, kryst.	30 „
	1 k

Für die Zwecke der Lackfabrikation wird die Naphtollösung mit dem Substrat und dem Abstumpfungsmittel vermischt und die Diazolösung unter Rühren langsam einfliessen gelassen. Nach erfolgter Kuppelung wird durch Decantation gewaschen und werden dann in üblicher Weise die Lacke durch Filtriren u. s. w. fertiggestellt. — Für die Naphtollösung werden 15 g β-Naphtol mit 30 cc Natronlauge 20,5° B. in heissem Wasser gelöst und auf 1 l eingestellt.

Ansatz: 10 k Blancfix } gut anteigen,
50 l Wasser }
200 l Naphtollösung,
{ 5 k calcinirte Soda,
{ 50 l Wasser;

unter gutem Rühren einfliessen lassen:
{ 100 l Diazolösung A (B),
{ 100 l Wasser.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 142061) werden an Stelle der Amidophenolbenzyläther hier die Amidophenolchlorbenzyläther verwendet. Die Amidophenolchlorbenzyläther werden in üblicher Weise durch Umsetzung der Nitrophenolsalze mit Chlorbenzylchlorid und nachfolgender Reduction gewonnen. Die Herstellung unlöslicher Azofarbstoffe mittels der genannten Basen ist in folgenden Beispielen beschrieben. — 285 g des salzsauren o-Amido-p-kresol-o-chlorbenzyläthers werden mit Wasser angerührt und nach Zusatz von 150 g Salzsäure (24° B.) mit 72 g Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man langsam einfliessen in eine wässerige Lösung von 145 g β-Naphtol, 120 g Natronlauge (40° B.) und 50 g Soda. Die Umsetzung erfolgt schnell, nach einiger Zeit kann der Farbstoff abfiltrirt werden; getrocknet stellt er ein rothes Pulver dar. — Für den Farbstoff auf der Faser wird der mit β-Naphtol präparirte Stoff mit der aus o-Amido-p-chlorphenol-o-chlorbenzyläther hergestellten Diazolösung bedruckt. Die Grundirung des Stoffes erfolgt mit 25 g β-Naphtol, 50 g Natronlauge (22° B.) und 20 g Paraseife. Die Diazolösung wird hergestellt aus 38 g salzsaurem o-Amido-p-chlorphenol-o-chlorbenzyläther mit 200 g Wasser, 25 g Salzsäure (22° B.), 300 g Eis, 32,5 cc Nitrit ($^4/_1$ normal), sodann auf 620 cc eingestellt und filtrirt; 500 cc dieser Lösung werden mit 500 g Traganthlösung (6 : 100) und 30 g krystallisirtem Natriumacetat zur Druckfarbe angesetzt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 142 899) wurde gefunden, dass an Stelle der Amidophenol(kresol)benzyläther auch Halogenamidophenol(kresol)benzyläther verwendet werden können, sowie dass die von diesen abgeleiteten β-Naphtolazofarbstoffe eine hervorragende Steigerung der Lichtechtheit, sowie Verbesserung der Nüancen zeigen. Die Halogenamidophenol(kresol)benzyläther, z. B. Chloramidophenolbenzyläther, Bromamidophenolbenzyläther


$$(Cl(Br):NH_2:OC_7H_7 = 1:3:4),$$

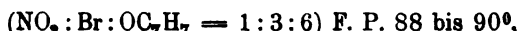
Bromamidokresolbenzyläther


$$(CH_3:NH_2:Br:OC_7H_7 = 1:3:5:2),$$

werden aus den entsprechenden Chlor- und Bromnitrophenolen(kresolen) durch Umsetzung mit Benzylchlorid und nachfolgende Reduction gewonnen. Die genannten Nitrobenzyläther und Amidobenzyläther sind durch folgende Eigenschaften charakterisirt: Nitrochlorphenolbenzyläther


$$(NO_2:Cl:OC_7H_7 = 1:3:6) \text{ F. P. } 86^0,$$

entsprechend. salzs. Amidobenzyläther F. P. 168 bis 173°, Nitrobromphenolbenzyläther


$$(NO_2:Br:OC_7H_7 = 1:3:6) \text{ F. P. } 88 \text{ bis } 90^0,$$

entsprechend. salzs. Amidobenzyläther F. P. 187°. Nitrobromkresolbenzyläther


$$(NO_2:Br:CH_3:OC_7H_7 = 1:3:5:6) \text{ Oel},$$

entsprechend. salzs. Amidobenzyläther F. P. 245 bis 250°. — Die Erzeugung der Azofarbstoffe aus jenen Aminen für die Zwecke der Färberei, Druckerei und Lackfabrikation erfolgt in bekannter Weise durch Kuppelung der Diazolösungen mit β-Naphtol auf der Faser oder bei Gegenwart eines Substrats oder auch ohne ein solches. — Z. B. auf der Faser: Der mit β-Naphtolnatriumlösung imprägnirte und getrocknete Baumwollstoff oder das Baumwollgarn wird mit der entsprechend abgestumpften Diazolösung ausgefärbt bez. bedruckt und hierauf in bekannter Weise gewaschen und geseift. — β-Naphtollösung: 25 g β-Naphtol, 50 cc Natronlauge 22° B. und 20 g Paraseife PN (ricinusölsaures Ammon) werden mit heissem Wasser gelöst und die Lösung auf 1 *l* eingestellt. — Diazolösung: 27 g p-Chlor-o-amidophenolbenzyläther (salzsaures Salz) werden mit 20 cc Salzsäure 22° B. und 50 cc Wasser verrieben, hierauf noch 150 cc kaltes Wasser und 150 g Eis und dann unter Rühren 26 cc Nitritlösung (250 g Nitrit gelöst zu 1 *l*) zugegeben. Nach erfolgter Diazotirung wird mit Wasser auf 500 cc verdünnt und filtrirt.

Färbebad:

Diazolösung	500 cc
Wasser	1500 „
Natriumacetat, kryst.	30 g
	2 *l*

Druckfarbe:

Diazolösung	500 cc
Traganth 60 : 1000	470 g
Natriumacetat, kryst.	30 „
	1 k

Für die Zwecke der Lackfabrikation wird die Naphtollösung mit dem Substrat und dem Abstumpfungsmittel vermischt und die Diazolösung unter Rühren langsam einfliessen gelassen. 15 g β-Naphtol werden mit 30 cc Natronlauge von 20,5° B. in heissem Wasser gelöst und auf 1 *l* gestellt. — 10 k Blanc fixe und 50 *l* Wasser gut anteigen, 200 *l* Naphtollösung, 5 k calc. Soda und 50 *l* Wasser unter gutem Rühren einfliessen lassen: 100 *l* Diazolösung und 100 *l* Wasser. Nach erfolgter Kuppelung wird durch Decantation gewaschen und werden dann in üblicher Weise die Lacke durch Filtriren u. s. w. fertig gestellt.

Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffs der *Farbwerke* vorm. *Meister Lucius & Brüning* (D. R. P. Nr. 145 908) besteht darin, dass man die diazotirte o-Chlor-m-toluidin-p-sulfosäure umsetzt mit β-Naphtol. Die *o-Chlor-m-toluidin-p-sulfosäure*



$$(CH_3 : NH_2 : Cl : SO_3H = 1:3:6:4)$$

erhält man durch Reduction der o-Chlor-m-nitrotoluol-p-sulfosäure, welche ihrerseits durch Nitriren der o-Chlortoluol-p-sulfosäure zu erhalten ist. 22,15 k o-Chlortoluidin-p-sulfosäure werden in der äquivalenten Menge Soda gelöst, die Lösung schnell abgekühlt und so viel Salzsäure zugesetzt, dass die Masse gerade sauer reagirt. Die Sulfosäure scheidet sich als feines weisses Pulver aus. Man gibt darauf 22 k Salzsäure von etwa 33 Proc. HCl-Gehalt hinzu und diazotirt mit 7 k Nitrit. Die Diazoverbindung fällt zum Theil aus. Darauf lässt man einlaufen in eine kalte Lösung von 14,6 k β-Naphtol, gelöst in 12 k Natronlauge von 40° B. und 10 k Soda. Nach etwa 12 Stunden abfiltrirt und getrocknet bildet der Farbstoff in staubfeiner Form ein rothes Pulver, welches im Wasser nur in der Hitze etwas löslich ist. Die aus dem Farbstoff erhältlichen *Lacke* zeichnen sich durch ihre Nüance und Echtheit aus.

Zur Darstellung eines blauschwarzen Polyazofarbstoffes wird nach *Dahl & Cp.* (D. R. P. Nr. 139 127) die Tetrazoverbindung von der Formel



$$— N = NC_6H_4N = NC_6HCH_3NH_2SO_3H . N = N —$$

gleichzeitig mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G und 1 Mol. m-Toluylendiamin gekuppelt. Eine Lösung von 34 Th. vom Natriumsalz des Zwischenproductes von der Zusammensetzung



$$NH_2C_6H_4N = NC_6HCH_3(NH_2)_2SO_3Na$$

und 13,8 Th. Nitrit in 1500 Th. Wasser lässt man in 175 Vol. Salzsäure (spec. Gew. 1,067) einlaufen, indem durch Eintragen von Eis dafür gesorgt wird, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° steigt. Sobald die Bildung des Tetrazochlorids vollendet ist, daran erkennbar, dass sich eine klare, dunkelrothe Lösung gebildet hat, lässt man diese in

eine Lösung von 26,1 Th. γ-amidonaphtolsulfosaurem Natrium, 12,2 Th. m-Toluylendiamin und 53 Th. calc. Soda einfliessen. Nach einiger Zeit wird die Masse erwärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Auf Baumwolle liefert der Farbstoff blauschwarze bis schwarze Nüancen.

Zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes für Wolle kuppeln Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 142 153) Diazopikraminsäure mit 1-Naphtylamin-4-sulfosäure. 19,9 k Pikraminsäure werden in bekannter Weise diazotirt und in eine auf 5 bis 10° abgekühlte Lösung von 24,6 k 1.4-naphtylaminsulfosaurem Natron und 20 k Soda eingerührt. Nach 24 Stunden ist die Farbstoffbildung vollendet. Man erwärmt auf 60° und fällt mit Salz. Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes Pulver, das sich in Wasser mit braunrother Farbe löst.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 142 498) wurde gefunden, dass die Eigenschaft mittels Diazonitrobenzol schwarze oder braunschwarze Färbungen zu liefern, einer grossen Anzahl von Farbstoffen dieser Gruppe zukommt. Die Eigenschaften der Farbstoffe zeigt nachfolgende Tabelle.

Zwischenproduct aus 2.3.6-Amidonaphtolsulfosäure und	Combinirt mit	Lösung in Wasser	Färbt Baumwolle im alkalischen Bade	Färbung chromirt	Färbung mit p-Diazonitrobenzol nachbehandelt
Benzidin	Salicylsäure	bordeaux	granat	rothbraun	schwarzbraun
Benzidin	o-Nitrophenol	lebhaft rothbraun	rothbraun	gelbbraun	dunkelbraun
Tolidin	m-Kresotinsäure	kirschroth	bordeaux	violettbraun	schwarz
Tolidin	1.4-Naphtolsulfosäure	röthlich blau	rothes Blau	schmutzig violett	grünes Dunkelblau
Tolidin	Toluylendiaminsulfosäure (1:2:6:4)	violettroth	chokoladebraun	gelbbraun.	dunkelbraun
Tolidin	Amidophenolsulfosäure III	bordeaux	blaues Bordeaux	violettbraun	braunschwarz
Dianisidin	Salicylsäure	rubinroth	schmutzig violett	violettbraun	schwarz
Dianisidin	m Kresotinsäure	bordeaux	braun	violettbraun	schwarz
Diamidostilbendisulfosäure	Salicylsäure	dunkelbordeaux	schmutzig violett	violettbraun	grau
p-Phenylendiamin	Toluylendiaminsulfosäure (1:2:6:4)	rothviolett	violett	violettbraun	schwarz

Verfahren zur Darstellung nachchromirbarer Monoazofarbstoffe von Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 146 265) besteht darin,

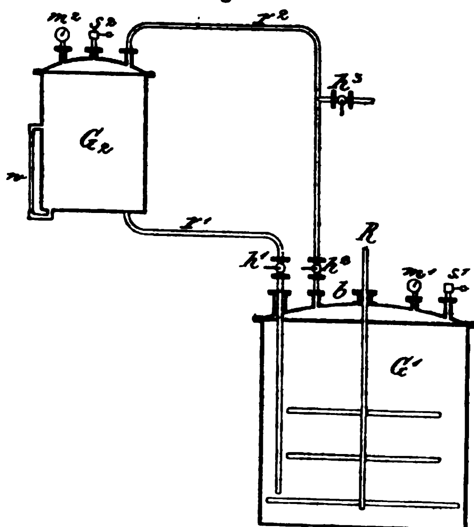
dass man Acetyl- bez. Formyl-p-Amidophenol mit den Diazoverbindungen der 1.4-Naphtylaminsulfosäure, der 1.4-Amidoacetnaphtalid-6- (bez. 7-) sulfosäure und der 2.8-Naphtylaminsulfosäure in alkalischer Lösung kuppelt. Acetyl-p-amidophenol wird am besten dargestellt durch Kochen von p-Amidophenol mit Eisessig. Formyl-p-amidophenol wird dargestellt durch Kochen von p-Amidophenol mit 50proc. Ameisensäure. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in heissem Wasser sehr leicht und krystallisirt daraus in feinen zu Kügelchen gruppirten Nadeln, die bei 139 bis 140° schmelzen. — Zu einer auf 8 bis 10° abgekühlten Lösung von 15 k Acetyl-p-amidophenol und 22 k Soda in 2 hl Wasser lässt man unter lebhaftem Rühren eine aus 24,6 k Naphtionat in üblicher Weise hergestellte Diazoverbindung fliessen. Die Kuppelung geht rasch vor sich. Noch ehe alle Diazoverbindung aufgebraucht ist, beginnt schon die Ausscheidung des neuen Farbstoffes. Nach vollendeter Combination vervollständigt man die Abscheidung durch Zusatz von Kochsalz.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 147 530) verwendet man substituirte Acidyl-p-amidophenole, in welchen eine Orthostellung zur Hydroxylgruppe unbesetzt ist, wie die Acetyl-4-amidophenol-2-sulfosäure, das Acetyl-4-amido-2-chlorphenol und das Acetyl-5-amido-2-kresol. — Die Acetylamidophenolsulfosäure, dargestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine wässerige Suspension von Amidophenolsulfosäure ($OH : NH_2 : SO_3H$ 1 : 4 : 2) in Gegenwart von Natriumacetat. Die Acetylverbindung bildet weisse Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind; dieselben schmelzen bei hoher Temperatur unter Zersetzung. — Acetylamido-o-chlorphenol, welches erhalten wird durch Kochen von 4-Amido-2-chlorphenol mit Eisessig. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln vom F. P. 144°. — Acetylamido-o-kresol. Das durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 5-Amido-2-kresol erhaltene Product ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln vom F. P. 179°. — Zur Darstellung der Farbstoffe werden 24,6 k Naphtionat in üblicher Weise diazotirt und in eine auf 10° abgekühlte Lösung von 23 k Acetylamidophenolsulfosäure und 22 k Soda in 5 hl Wasser einfliessen gelassen. Nach 12stündigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet und der Ansatz kann ausgesalzen werden. — Man lässt die aus 24,6 k Naphtionat hergestellte Diazoverbindung in eine auf 8° abgekühlte und durch Zusatz von 15 k Soda alkalisch gehaltene Lösung von 16,5 k Acetylamido-o-kresol in 11 k Natronlauge von 30 Proc. und 5 hl Wasser unter gutem Umrühren einfliessen. Die Combination geht rasch vor sich. Nach 24 Stunden wird der Farbstoff mit Salz abgeschieden, gepresst und getrocknet.

Verfahren zur Diazotirung von unter gewöhnlichen Bedingungen schwer diazotirbaren Amidokörpern von P. Seidler (D. R. P. Nr. 143450) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Einwirkung der salpeterigen Säure auf die letzteren unter erhöhtem Druck erfolgt. — Der verwendete Apparat besteht aus den beiden durch

die Rohrleitungen r^1 und r^2 (Fig. 7) verbundenen geschlossenen Gefässen G^1 und G^2, von denen G^1 tiefer als G^2 aufgestellt ist, damit in letzterem befindliche Flüssigkeit vollständig nach G^1 abzufliessen vermag. G^1 und G^2 sind mit Manometern m^1 und m^2 und mit Sicherheitsventilen s^1 und s^2 versehen; ausserdem ist in G^1 eine gasdicht durch die Stopfbüchse b geführte Rührvorrichtung R, sowie an G^2 das Wasserstandsglas w angeordnet. Der Hahn h^3, welcher an die Rohrleitung r^2 angeschlossen ist, verbindet diese mit einem Gascompressor oder einem hochcomprimirtes Gas enthaltenden Reservoir, so dass durch Oeffnen von h^3 der Druck in G^1 und G^2 gleichzeitig gesteigert werden kann. — Man bringt in das Gefäss G^1 ein Flüssigkeitsgemisch, bestehend aus in etwa 12 hl Wasser fein suspendirten 42,7 k des der Formel

Fig. 7.





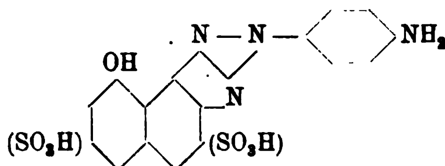
$$C_6H_4 \Big< \begin{matrix} SO_3H \\ N = N.C_{10}H_6.NH_2 \end{matrix}$$

entsprechenden Amidokörpers Sulfanilsäureazo-α-naphtylamin und 21 k Salzsäure von 20 bis 21° B., dessen Temperatur etwa 20° beträgt. Das Gefäss G^2 wird bei geschlossenem Hahn h^1 mit einer Auflösung von 10,5 k Natriumnitrit von 98 Proc. in etwa 1 hl Wasser beschickt, welche ebenfalls eine Temperatur von etwa 20° besitzt. Alsdann öffnet man den Hahn h^2 und lässt jetzt durch Oeffnen von h^3 so lange Pressluft einströmen, bis die beiden Monometer m^1 und m^2 je 5 Atm. Ueberdruck anzeigen. h^3 wird hierauf wieder geschlossen und das Rührwerk R in Bewegung gesetzt. In Folge der dickflüssigen Beschaffenheit des Inhaltes von G^1 würde, falls man nun Hahn h^1 öffnet, die in G^2 enthaltene Nitritlösung nur schwierig oder vielleicht überhaupt nicht nach G^1 abfliessen. Zur Herbeiführung eines rascheren Abflusses der Nitritlösung verfährt man daher so, dass man, nachdem h^1 geöffnet worden, den Hahn h^2 schliesst und dann durch nochmaliges Oeffnen von h^3 weiter comprimirte Luft einströmen lässt. Diese gelangt jetzt jedoch nur nach G^2, in Folge dessen entsteht in G^2 ein höherer Druck als in G^1 und der Inhalt von G^2 wird nach G^1 gedrückt. Durch Beobachten des Wasserstandsglases w kann man erkennen, wann G^2 entleert ist; man schliesst

dann h^3 und stellt durch Oeffnen von h^2 wieder Druckausgleich her. Der Diazotirungsprocess vollzieht sich nun unter dem erhöhten, durch das nochmalige Oeffnen von h^3 über 5 Atm. gesteigerten Druck verhältnissmässig rasch und kann in einem Verlauf durch Entnahme von Proben aus einem an G^1 leicht anzubringenden Probirhahn controlirt werden. Sobald der Diazotirungsprocess sich vollendet hat, im Inhalt von G^1 also kein unveränderter Amidokörper mehr nachweisbar ist, kann der in G^1 herrschende Ueberdruck zur Entleerung von G^1 bez. zum Transport seines Inhaltes an den Ort der weiteren Verarbeitung nutzbar gemacht werden. — Ueber den anzuwendenden Druck, die erforderliche Temperatur und die benöthigte Nitritmenge lassen sich keine allgemeinen Angaben machen; diese sind naturgemäss von der Art und den Eigenschaften des jedesmal zu diazotirenden Amidokörpers abhängig und ihre geeignetsten Werthe lassen sich nur durch Versuche ermitteln.

Zur Darstellung schwarzer, nachchromirbarer secundärer Disazofarbstoffe aus 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol kuppelt die Chemische Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 147060) die Diazoverbindung mit 1.6- bez. 1.7-naphtylaminsulfosäure und das erhaltene Zwischenproduct nach erneuter Diazotirung mit 1.4- und 1.5-Naphtolsulfosäure. 19 k 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol werden mit 3 hl Wasser und 4 k Natron aufgelöst, auf 10° abgekühlt, mit der concentrirten Lösung von 7 k Nitrit versetzt und durch Zufliessenlassen zu 35 k Salzsäure von 21° Bé. in die Diazoverbindung übergeführt, welche sich fast vollständig in olivenbraunen Nädelchen ausscheidet. Zur Ueberführung in das Zwischenproduct setzt man zum so erhaltenen Diazokörper die Lösung von 25 k 1.6- bez. 1.7-naphtylaminsulfosaurem Natron bez. des technischen Gemisches der beiden Isomeren und verrührt während 12 Stunden bei 35°. Alsdann bringt man den als braunschwarzes Pulver ausgeschiedenen Monoazofarbstoff durch Zusatz von 6 k Soda in Lösung, setzt 7 k Nitrit zu und lässt zur erneuten Diazotirung in 26 k Salzsäure (21° Bé.) und 100 k Eis einfliessen. Dabei scheidet sich die Diazoverbindung des Zwischenproductes in oliven Flocken aus. Nach einstündigem Rühren kuppelt man mit einer bis zum Schluss alkalisch gehaltenen Lösung von 25 k 1.4-naphtolsulfosaurem Natron und isolirt den nach kurzer Zeit fertig gebildeten Disazofarbstoff durch Aussalzen, Pressen und Trocknen in gewohnter Weise. — Ganz analog verläuft auch die Combination bei Verwendung von 1.5-naphtolsulfosaurem Natron als Schlusscomponente. Die beiden so erhältlichen Disazofarbstoffe sind schon in kaltem Wasser leicht mit dunkelvioletter Farbe löslich, welche durch Alkalien nicht verändert wird, auf Zusatz von Mineralsäure dagegen in rothviolett umschlägt. Bei Verwendung von α-Naphtylamin in Mittelstellung oder bei Ersatz der 1.4- bez. 1.5-Naphtolsulfosäure als Endcomponente durch andere Naphtolmono- oder disulfosäuren, Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren, sowie α-Naphtylamin lassen sich aus 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol Disazofarbstoffe mit ähnlichen Vorzügen nicht erzielen.

Zur Darstellung von substantiven Monoazofarbstoffen, welche sich auf der Faser diazotiren und mit Aminen oder Phenolen combiniren lassen, wird von der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 146375) 1 Mol. einer Amidoalphyloxynaphtyltriazolsulfosäure in alkalischer Lösung mit 1 Mol. eines Diazokörpers gekuppelt. 4,5 Th. Natronsalz der α-Naphtylamintrisulfosäure (1.3.6.8) werden in 10 Th. Wasser gelöst, mit einer concentrirten Lösung von 3 Th. Natriumacetat (kryst.) versetzt und mit der aus 1,4 Th. p-Nitranilin auf übliche Weise erhaltenen Diazolösung vereinigt. Nachdem die Farbstoffbildung vollendet ist, wird auf 50° aufgewärmt und unter gutem Rühren mit 25 Th. Javellelauge (8 Proc. actives Chlor) versetzt, wobei die Farbe der Mischung von dunkelroth in hellgelb umschlägt. Durch Zusatz von 10 Th. Kochsalz wird das Triazol als krystallinischer hellgelber Niederschlag ausgefällt. Das durch Filtriren und Pressen gewonnene Product wird mit 1 Th. 40proc. Essigsäure angerührt und langsam in eine kochende Mischung von 10 Th. Wasser und 1,5 Th. Eisenspäne eingetragen. Nach beendigter Reduction wird mit Soda alkalisch gemacht, abfiltrirt und aus dem Filtrat mit Salzsäure die Amidophenylnaphtyltriazoltrisulfosäure als farbloses Krystallpulver ausgefällt. Durch Erhitzen unter Druck mit der fünffachen Menge 60proc. Aetznatronlauge auf 200° während 5 Stunden wird das p-Amidophenyl-8-oxy-3-6-disulfonaphtyl-1.2-triazol von der Formel



erhalten, welches aus der verdünnten Schmelze mit Salzsäure als saures Natronsalz ausgefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man den Körper in Form schwach grünlich gefärbter Krystallblätter. — In diesem Beispiel kann das p-Nitranilin durch m-Nitranilin oder durch Nitrotoluidine ersetzt werden, an Stelle der Naphtylamintrisulfosäure (1.3.6.8) kann Naphtylamindisulfosäure (2.5.7 oder 2.6.8) verwendet werden, wobei bei sonst gleichbleibendem Verfahren die entsprechenden Triazolabkömmlinge erhalten werden. — Zur Darstellung der Farbstoffe werden 4,5 Th. des so erhaltenen p-Amidophenyloxydisulfonaphtyltriazols mit 5 Th. Soda und 200 Th. Wasser gelöst und bei 5 bis 10° mit einer aus 1,07 Th. p-Toluidin dargestellten Diazolösung vereinigt. Nach einigen Stunden wird aufgewärmt und ausgesalzen. Der erhaltene Farbstoff ist ein dunkelrothbraunes Pulver, welches sich in Wasser mit ziegelrother Farbe löst. Die gelbrothe Färbung auf ungebeizte Baumwolle wird durch Diazotiren und Entwickeln mit β-Naphtol lebhaft alizarinroth und hat sehr gute Waschechtheit. — Das p-Toluidin kann in diesem Beispiel durch andere Amido-

körper der Benzol- und Naphtalinreihe und deren Sulfo- oder Carbonsäure ersetzt werden; bei Verwendung von p-Amidoacetanilid kann der erhaltene Farbstoff verseift und auf der Faser dann tetrazotirt werden, wobei beim Entwickeln mit β-Naphtol blauviolette Nüancen erhalten werden. An Stelle des genannten Triazols können die übrigen Amidooxytriazole verwendet werden.

Die Darstellung violettschwarzer Monoazofarbstoffe geschieht nach den Anilinfarben- & Extractfabriken in Basel (D. R. P. Nr. 139 287) durch Combination von diazotirter Pikraminsäure mit den Naphtolsulfamidmono- bez. disulfosäuren, welche aus den entsprechenden Naphtosultonsulfosäuren durch Behandlung mit Ammoniak entstehen. — 22,2 k pikraminsaures Natron werden mit Hilfe von 30 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit in wässeriger Lösung diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 32,5 k des Natronsalzes der 1-Naphtol-8-sulfamid-3-sulfosäure (Pat. 53 934) einlaufen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Der in bronzeglänzenden Krystallen ausgeschiedene Farbstoff wird filtrirt, gepresst und getrocknet. — Die so hergestellte Diazoverbindung von Pikraminsäure lässt man in eine alkalisch gehaltene Lösung von 32,5 k 1-Naphtol-8-sulfamid-4-sulfosaurem Natron (Pat. 57 856) einlaufen. Es beginnt sofort die Ausscheidung der blauen bronzeglänzenden Farbstoffkrystalle. Nach mehrstündigem Rühren ist die Kuppelung beendet; man filtrirt den Farbstoff ab, presst und trocknet. — Verwendet man statt der in den beiden Beispielen angegebenen Naphtolsulfamidmonosulfosäuren die Naphtolsulfamiddisulfosäure 1.3.6.8 (Pat. 69 518) oder die Naphtolsulfamiddisulfosäure 1.4.6.8, welche entsteht, wenn man die durch Diazotiren und Verkochen der Naphtylamintrisulfosäure 1.4.6.8 (Pat. 80 741) erhaltene Sultondisulfosäure mit Ammoniak behandelt, so erhält man Farbstoffe, welche analoge Eigenschaften besitzen, jedoch in Wasser leichter löslich sind.

Zur Darstellung von schwarzen Monoazofarbstoffen aus den Farbstoffen des Pat. 139 287 erwärmen dieselben Fabriken (D. R. P. Nr. 145 907) diese in wässeriger Lösung mit Alkalien. 30 k des nach Pat. 139 287 aus Pikraminsäure und 1-Naphtol-8-sulfamid-3-sulfosäure hergestellten Farbstoffes werden in 10 hl heissem Wasser gelöst, 10 k Soda hinzugegeben und so lange erwärmt, bis die ursprüngliche blaurothe Farbe der Lösung vollständig in gelbroth umgeschlagen ist. Hierauf wird ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle im schwefelsauren Bad tief grünschwarz und besitzt eine hervorragende Lichtechtheit. — Anstatt den isolirten Farbstoff zur Umwandlung zu benutzen, kann man natürlich auch direct nach der Combination der Pikraminsäure mit der Naphtolsulfamidsulfosäure der Masse überschüssiges Alkali zusetzen und durch Aufwärmen die Umwandlung des ursprünglichen Farbstoffes in den neuen vornehmen.

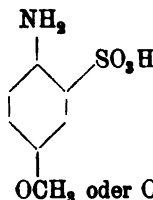
Azofarbstoffe des β-Amidoanthrachinons bespricht F. Kaufler (Z. Farben. 1903, 469), — F. Fichter (das. S. 251) einige Formacylfarbstoffe, — O. Schmidt (das. S. 229) stellte Azofarbstoffe der Santoninreihe her.

6. Sonstige Farbstoffe, Farblacke. Verfahren zur Darstellung rother Farblacke aus den Farbstoffen, welche durch Combination unsulfurirter Diazoverbindungen der Benzolreihe mit $\beta_1\,\beta_2$-Oxynaphtoësäure erhalten werden, der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 145 913), ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkalisalze der genannten Farbstoffe in wässeriger Suspension mit Metallsalzen, -Oxyden oder -Hydroxyden umsetzt. 13 Th. einer 25proc. Paste des Natronsalzes des Farbstoffes aus Diazobenzol und $\beta_1\,\beta_2$-Oxynaphtoësäure werden mit etwa 100 Th. Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, darauf eine Lösung von 1,3 Th. krystallisirtem Chlorbaryum in 25 Th. Wasser hinzugegeben und aufgekocht. Man fügt alsdann 80 Th. einer 5proc. Thonerdepaste hinzu, filtrirt und wäscht gut mit Wasser aus. Der Lack wird getrocknet und gut gepulvert. — 14 Th. einer 25proc. Paste von Natronsalz des Farbstoffes aus m-Xylidin und $\beta_1\,\beta_2$-Oxynaphtoësäure werden mit 120 Th. Wasser angeschlämmt und darauf mit einer wässerigen 10proc. Lösung von 5,6 Th. Chlorcalcium aufgekocht. Man fügt darauf eine Paste von 5 Th. frisch gefälltem Gips hinzu und saugt ab. Dieser Lack ist etwas dunkler als der im ersten Beispiel beschriebene.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 145 914) versetzt man die oben benutzten Farbstoffe durch den Azofarbstoff aus p-Nitranilin-o-sulfosäure und $\beta_1\,\beta_2$-Oxynaphtoësäure. Man reibt 16 Th. einer 20proc. Paste des Natronsalzes des Farbstoffes aus p-Nitranilin-o-sulfosäure und $\beta_1\,\beta_2$-Oxynaphtoësäure mit 90 Th. Wasser zu einem möglichst gleichmässigen Brei an, fügt eine Lösung von 3 Th. krystallisirtem Chlorbaryum in 30 Th. Wasser hinzu und kocht auf. Hierzu fügt man 100 Th. 5proc. Thonerdepaste und filtrirt. Nachdem der Lack gut ausgewaschen ist, wird er getrocknet und alsdann gepulvert. Die mit dem so dargestellten Lack erzeugten Drucke haben leuchtend rothe Töne und zeichnen sich durch grosse Lichtechtheit aus.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 145 915) hat sich gezeigt, dass allgemein die Azofarbstoffe, welche aus $\beta_1\,\beta_2$-Oxynaphtoësäure und einer sulfurirten Diazoverbindung der Benzolreihe erhalten werden, hervorragend zur Lackfabrikation geeignet sind. Allen ist eine leuchtend rothe Nüance, grosse Lichtechtheit und Wasserunlöslichkeit gemeinsam. Das Verfahren der Lackbereitung ist genau das gleiche, wie es vorher beschrieben wurde. Verwendet man anstatt des Farbstoffes aus p-Nitranilinsulfosäure den aus p-Toluidinsulfosäure, so wird der Lack etwas bläulicher, aus m-Chloranilinsulfosäure etwas gelber, aus o-Amidophenylphenoläthersulfosäure wieder etwas bläulicher.

Herstellung rother Farblacke. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 146655) hat die Beobachtung gemacht, dass man zu sehr werthvollen Farblacken gelangt, wenn man Farbstoffe aus Sulfosäuren des Anilins, welche keine sauren Gruppen enthalten, verwendet, wie z. B. die Farbstoffe, welche aus β-Naphtol und den Diazoverbindungen der Phenetidin- bez. Anisidinsulfosäure folgender Constitution



entstehen. Die p-Phenetidin-o-sulfosäure bez. p-Anisidin-o-sulfosäure, welche bei der Darstellung der als Ausgangsmaterial dienenden Farbstoffe zur Verwendung gelangen, werden nach dem Backverfahren aus dem sauren Sulfat der entsprechenden Base oder aber durch Kochen von p-Nitrophenetol bez. p-Nitroanisol mit Bisulfit erhalten. Diese Sulfosäuren bilden leicht lösliche Natronsalze, welche aus conc. wässerigen Lösungen krystallisiren. Die freien Sulfosäuren sind in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter löslich in heissem Wasser, aus welchem sie sich umkrystallisiren lassen. — Die p-Phenetidin- bez. Anisidin-o-sulfosäure werden sodann in üblicher Weise diazotirt; die erhaltene Diazoverbindung lässt man in eine soda-alkalisch gehaltene Lösung von β-Naphtolnatrium einfliessen. Die Farbstoffbildung findet sehr rasch statt und die entstandenen Farbstoffe scheiden sich als roth gefärbte Niederschläge aus. Die Natriumsalze der Farbstoffe sind in Wasser nur schwer löslich. Die Farblacke, welche man aus den so hergestellten Farbstoffen bereitet hat, zeichnen sich vor den Lacken, die aus Nitranilinsulfosäuren entstehen, durch einen ganz wesentlich mehr blaurothen Ton aus. — 10 Th. einer 25proc. Paste des Farbstoffes p-Anisidin-o-sulfosäure-azo-β-naphtol werden mit der 50fachen Menge Wasser verrührt, auf 50° erwärmt und eine Lösung von 2 Th. Chlorbaryum auf einmal hinzugegeben. Nach einigen Minuten wird eine Paste von 150 g 5proc. Thonerde hinzugegeben, sehr gut verrührt, abgesaugt und getrocknet. — 10 Th. einer 25proc. Paste des Farbstoffes p-Phenetidin-o-sulfosäure-azo-β-naphtol werden mit der 100fachen Menge Wasser gut verrührt, auf 60° erwärmt und eine Lösung von $2^1/_2$ Th. krystallisirtem Zinksulfat hinzugefügt. Nach einigen Minuten wird eine Paste von 50 bis 150 g Thonerde hinzugegeben, sehr gut verrührt, abgesaugt, etwas mit reinem Wasser nachgewaschen und getrocknet. — An Stelle der Baryum- oder Zinksalze kann man zur Lackherstellung auch Salze des Strontiums, Calciums, Magnesiums oder Aluminiums verwenden; ebenso können anstatt der Salze der genannten Metalle ihre Oxyde oder Hydroxyde Verwendung finden.

Zur Herstellung lichtechter blaurother Farblacke fällen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 141 257) den Farbstoff aus diazotirter o-Amidobenzoësäure und R-Salz (β-Naphtoldisulfosäure R) nach den bei der Lackfarbendarstellung üblichen Fällungsmethoden aus oder schlagen ihn nach der im Pat. 134 707 beschriebenen Arbeitsweise nieder. 10 k Schwerspath werden in 2 hl Wasser angeteigt und dazu wird die Lösung von 2 k des Farbstoffes aus o-Amidobenzoësäure und R-Salz in 1 hl Wasser gegeben. Man erwärmt auf 70° und gibt unter Rühren eine Lösung von 2 k Chlorbaryum in 40 *l* Wasser hinzu, rührt bis die Ausfällung vollendet ist, lässt absitzen, decantirt und macht den Lack in üblicher Weise fertig. — Oder in die Lösung von 10 k Glaubersalz in 2 hl Wasser werden 2,5 k Farbstoff aus o-Amidobenzoësäure und R-Salz, in 125 *l* Wasser gelöst, gegeben. Man erwärmt auf 70° und lässt unter Rühren die Lösung von 10 k Chlorbaryum in 2 hl Wasser zufliessen. Nach beendeter Ausfällung verarbeitet man den Farblack in üblicher Weise. — Man löst 5 k schwefelsaure Thonerde in 1 hl Wasser, gibt dazu unter Rühren eine Lösung von 2,5 k calc. Soda in 25 *l* Wasser und lässt dann 2 k des Farbstoffes aus o-Amidobenzoësäure und R-Salz, in 1 hl Wasser gelöst, hinzufliessen. Alsdann fällt man bei 70° den Farblack aus, indem man eine Lösung von 6,25 k Chlorbaryum in 1 hl Wasser unter stetem Rühren zulaufen lässt. Der ausgefallene Lack wird in gewohnter Weise fertiggearbeitet. — 100 k eines 20proc. Bleihydroxydteiges werden mit 1 hl Wasser angerührt und dazu 6 k des Farbstoffes aus o-Amidobenzoësäure und R-Salz, in 3 hl Wasser gelöst, hinzugegeben. Man erwärmt auf 90° und bewirkt die Ausfällung durch Zugabe von 1 hl Wasser, in denen 20 k Thonerdehydratteig mit einem Gehalt von 7,5 Proc. Al_2O_3 angerührt sind. Man rührt bis die Ausfällung beendet ist und arbeitet den Lack in üblicher Weise auf.

Zur Darstellung gelbrother Farblacke führt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 139 909) den aus β-Naphtylamindisulfosäure 2.1.5 nach dem Diazotiren derselben mit β-Naphtol erhaltenen Farbstoff nach dem Verfahren des Pat. 112 833 in Farblacke über. Es werden z. B. 227 Th. saures Natronsalz der β-Naphtylamindisulfosäure 2.1.5 in 55 Th. Ammoniak von 20 Proc. und 1000 Th. Wasser heiss gelöst; die kalt gemachte Lösung wird mit 98 Th. Natriumnitrit versetzt und unter Rühren einlaufen gelassen in eine Mischung von etwa 225 Th. Salzsäure spec. Gew. 1,19 und 700 Th. Eis. Der entstandene Diazobrei wird in dünnem Strahl unter Rühren eingegossen in eine Lösung von 105 Th. β-Naphtol, 120 Th. Natronlauge von 40° B. und 185 Th. calcinirter Soda in 1000 Th. Wasser. Nach $^1/_2$stündigem Rühren wird aufgekocht, zu der kochenden Lösung 5000 Th. heisser Kochsalzlösung zugegeben, der abgeschiedene Farbstoff heiss abfiltrirt und getrocknet oder aber in Pastenform verwendet. — Zu Lack für Lithographiedruck werden 15 Th. Farbpaste von 17 Proc. in etwa 150 Th. Wasser heiss gelöst und mit 2,5 Th. Chlor-

baryum in 25 Th. Wasser unter Rühren 2 Minuten gekocht. Man fügt alsdann 100 Th. Thonerdehydrat von etwa 4 Proc. hinzu, lässt erkalten, filtrirt und trocknet. — Zu Barytlack für Buntpapier werden 30 Th. Farbpaste von 17 Proc. in 300 Th. heissem Wasser gelöst, das fertige Gemisch aus 10 Th. schwefelsaurer Thonerde und 5 Th. calcinirter Soda, welche je in der 10fachen Menge Wasser gelöst sind, wird zugegeben und unter Rühren mit 17,5 Th. Chlorbaryum in 175 Th. Wasser gefällt. Man lässt erkalten und filtrirt. — Zu Kalklack für Buntpapier werden 30 Th. Farbpaste von 17 Proc. in 300 Th. heissem Wasser gelöst und mit dem fertigen Gemisch aus 10 Th. schwefelsaurer Thonerde in 100 Th. Wasser und 2,5 Th. gebranntem Kalk, abgelöscht mit 50 Th. Wasser, mehrere Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird filtrirt. — Zu Schwerspathlack für Oelanstrich werden 100 Th. Schwerspath mit der heissen Lösung von 60 Th. Farbpaste von 17 Proc. in 600 Th. Wasser angerührt und mit 10 Th. Chlorbaryum in 100 Th. Wasser mehrere Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird filtrirt und getrocknet.

Zur Darstellung gelbrother, unlöslicher Farblacke aus dem durch Combination von diazotirter 4-Chlor-3-nitranilin-6-sulfosäure mit β-Naphtol entstehenden Farbstoff behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 145 911) entweder die Alkalisalze bez. das Ammoniaksalz desselben oder die freie Farbsäure in wässeriger Lösung bez. Suspension in der Hitze mit suspendirten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten oder Metallsalzlösungen, oder aber mit Gemischen dieser Körper, auch mit solchen Gemischen, welche sich von verschiedenen Metallen ableiten, wobei bei gleichzeitiger Verwendung verschiedener fertig gebildeter Metallhydroxyde diejenige von Aluminiumhydroxyd ausgeschlossen ist. Die auf diese Weise erzielten Farblacke sind von lebhaft gelbrother Nüance und von fast absoluter Unlöslichkeit selbst in kochendem Wasser, gleichgültig, ob an Stelle von Barytsalzen Kalk-, Zink- oder Thonerdesalze vorliegen. In allen Fällen sind diese Lacke von hervorragender Säurebeständigkeit; sie sublimiren nicht, die damit hergestellten Drucke u. s. w. sind lackirfähig und von guter Lichtechtheit. Sie sind deshalb von Werth für den Lithographiedruck, für die Herstellung von Anstrichfarben und für die Buntpapier- und Tapetenfabrikation. — Zu Lack für Lithographiedruck werden 2,5 Th. des Natronsalzes des 4-Chlor-3-nitroanilin-6-sulfosäure-azo-β-naphtols als Teig mit 100 Th. Wasser angeschlemmt und mit einer Lösung von 2,5 Th. Chlorbaryum in 25 Th. Wasser versetzt. Man leitet Dampf ein, lässt einige Minuten kochen, fügt alsdann 100 Th. Thonerdehydrat 3proc. zu und filtrirt. — Zu Lack für Buntpapiere (Barytlack) wird eine 1,87 Th. festen Natronsalzes entsprechende Menge Farbpaste mit 75 Th. Wasser angeschlemmt. Hierzu gibt man 1,85 Th. Chlorbaryum, gelöst in 18,5 Th. Wasser, und erhält mit directem Dampf einige Minuten im Kochen. Man fügt alsdann das fertig gebildete Thonerdehydrat (dargestellt aus 10 Th. schwefelsaurer Thonerde (18proc.

Al_2O_3), in 400 Th. Wasser von 80° gelöst, durch Fällung mit einer Lösung von 5 Th. Soda calc. in 50 Th. Wasser von 80°) zu und fällt hierauf mit einer Lösung von 12,5 Th. Chlorbaryum in 125 Th. Wasser das Blanc fixe aus, filtrirt und presst ab. — Zu Lack für Buntpapiere (Kalklack) werden 10 Th. schwefelsaure Thonerde (18proc. Al_2O_3) in 100 Th. Wasser gelöst; hierzu gibt man 2,5 Th. Aetzkalk mit 25 Th. Wasser abgelöscht. Alsdann werden 3,74 Th. festen Farbstoffs als Teig in 150 Th. Wasser angeschlemmt und mit dem entstandenen Gemisch aus Thonerdehydrat und Gips vermischt. Man erhält nun mit directem Dampf einige Minuten im Kochen, filtrirt und presst ab. — Zu Lack für Anstrichfarben, Plakatdruck u. s. w. werden 7,48 Th. Farbstoff als Paste in 300 Th. Wasser angeschlemmt; hierzu gibt man 7,5 Th. Chlorbaryum in 75 Th. Wasser gelöst, erhält mit directem Dampf einige Minuten im Kochen und gibt alsdann 100 Th. Schwerspath zu, vermischt gut, filtrirt und trocknet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 145 912) verwendet man an Stelle der β-Naphtolcombination von 4-Chlor-3-nitroanilin-6-sulfosäure die β-Naphtolcombinationen von 4-Chloranilin-5- bez. 6-sulfosäure bez. einem Gemisch derselben. Während die Lacke, welche die 4-Chloranilin-6-sulfosäure liefert, röther sind als diejenigen des Hauptpatentes, kommen die aus der entsprechenden 5-Sulfosäurecombination dargestellten ihnen in Nüance sehr nahe. In beiden Fällen ist aber der Farbenton leuchtender und lebhafter und die Lichtechtheit besonders der Barytlacke eine grössere.

Gallocyaninfarbstoffe. Die Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 138420) behandeln die Gallocyanine mit Schwefligsäure. Es werden z. B. 50 k des durch Einwirkung von Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure auf Gallaminsäure erhaltenen Gallocyanins mit einer Lösung von 33 k krystallisirtem Natriumsulfit in 4 hl Wasser vermischt und hierauf die Mischung in geschlossenem Gefäss während einiger Stunden unter stetigem Umrühren auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Hierauf wird die Reactionsmasse mit 30 k Salzsäure von 20° B. versetzt, um die nicht in Wirkung getretene schweflige Säure auszutreiben, und das gräuliche Reactionsproduct ausgesalzen, filtrirt und gepresst. Der Farbstoff löst sich in Natriumacetat mit fahlblauer Färbung und erzeugt auf chromirten Fasern blaue Nüancen. Seine Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt eine röthliche Färbung, die auf Zusatz eines Oxydationsmittels in Blau übergeht. — In diesem Beispiel kann das Gallocyanin aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure und Gallaminsäure durch die anderen aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure und Gallussäure bez. deren Derivaten, wie Gallaminsäure, Gallanilid, Gallussäuremethyläther u. s. w., dargestellten Gallocyanine ersetzt werden. — 40 k des aus salzsaurem Nitrosodiphenylamin und Gallaminsäure dargestellten Gallocyanins oder 48 k des durch Sulfonirung dieses Körpers (nach den üblichen Sulfonirungsmethoden) erhaltenen Sulfogallocyanins werden mit einer Lösung von 33 k krystal-

lisirtem Natriumsulfit in 3 hl Wasser innig gemischt; hierauf wird die Mischung unter stetigem Umrühren während einiger Stunden in geschlossenem Gefässe auf 90° erhitzt. Die Reactionsmasse wird mit 30 k Salzsäure von 20° B. versetzt und das Reactionsproduct ausgesalzen, filtrirt und gepresst. — Der Farbstoff löst sich in conc. Schwefelsäure mit röthlicher Färbung, die auf Zusatz eines Oxydationsmittels in Blau umschlägt. Er färbt chromirte Fasern in blauen Nüancen an. — Das in diesem Beispiel angewendete Gallocyanin bez. dessen Sulfoderivat kann durch die anderen vom Nitrosodiphenylamin abgeleiteten Gallocyanine bez. deren durch directe Sulfonirung erhaltene Sulfoderivate ersetzt werden. — In sämmtlichen Beispielen kann das Natriumsulfit durch andere Sulfite, sowie durch Bisulfite oder schweflige Säure, wie im Pat. 105 736 angegeben worden ist, ersetzt werden.

Leukofarbstoffe der Gallocyaningruppe. Die Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 138 421) empfehlen eine Erweiterung des Pat. 77 452 unter Verwendung der durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodiphenylamin bez. salzsaurem Nitrosoäthylbenzylanilin oder von Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure auf Gallussäure, Gallaminsäure, Gallanilid, Gallussäuremethyläther u. s. w. dargestellten Gallocyanine bez. der durch Sulfonirung der aus salzsaurem Nitrosodiphenylamin und Gallussäure, Gallaminsäure, Gallanilid, Gallussäuremethyläther u. s. w. dargestellten Gallocyanine erhaltenen Producte. — 5 Th. des aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure und Gallaminsäure dargestellten Gallocyanins werden in eine Lösung von 2 Th. Resorcin in 2 Th. Wasser und 15 Th. käuflicher Salzsäure eingetragen, hierauf wird auf 90° erwärmt, bis das angewendete Gallocyanin verschwunden ist, was sich dadurch feststellen lässt, dass das Reactionsproduct sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe löst, während das ursprüngliche Gallocyanin sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Färbung löst. Man giesst dann die Reactionsmasse in Wasser, filtrirt und presst. Das so erhaltene Condensationsproduct färbt chromirte Fasern blau. — In diesem Beispiel kann das Gallocyanin aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure und Gallaminsäure durch die anderen aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure oder salzsaurem Nitrosoäthylbenzylanilin bez. salzsaurem Nitrosodiphenylamin und Gallussäure, Gallaminsäure, Gallanilid, Gallussäuremethyläther u. s. w. dargestellten Gallocyanine oder durch die Producte, die durch Sulfonirung (nach den üblichen Sulfonirungsmethoden) der Gallocyanine aus Nitrosodiphenylamin und Gallussäure bez. deren Derivaten erhalten werden, ersetzt werden. — An Stelle von Resorcin kann auch die 2.6-Naphtolsulfosäure oder ein anderes Phenol verwendet werden.

Leukoderivate der Gallocyanine. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 138 763) empfehlen die Ausbildung des Verfahrens des Pat. 108 550 unter Verwendung der durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodiphenylamin bez. salzsaurem Nitrosoäthylbenzylanilin oder von Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure auf Gallussäure, Gallamin-

säure, Gallussäuremethyläther, Gallanilid u. s. w. dargestellten Gallocyanine bez. der durch Sulfonirung der aus salzsaurem Nitrosodiphenylamin und Gallussäure, Gallaminsäure, Gallussäuremethyläther, Gallanilid u. s. w. dargestellten Gallocyanine erhaltenen Producte. — 50 k des durch Einwirkung von Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure auf Gallaminsäure erhaltenen Gallocyanins werden in einer Lösung von 5,5 k Soda in 10 hl Wasser aufgelöst, man fügt dann 33 k 40proc. Essigsäure und hierauf allmählich unter kräftigem Umrühren 12 k Zinkstaub hinzu. Nach einiger Zeit werden noch allmählich 20 k Salzsäure von 20° B. hinzugesetzt, man lässt die Reduction zu Ende gehen, salzt das Leukoderivat aus und filtrirt. Man löst den so erhaltenen Niederschlag in 20 hl warmem Wasser, filtrirt die entstehende Lösung und salzt aus dem Filtrat das sulfonirte Leukogallocyanin aus. — Die erhaltene Leukoverbindung bildet eine grünliche Paste, welche chromirte Fasern blau färbt. — In diesem Beispiel kann das Gallocyanin aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure und Gallaminsäure durch die anderen aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäuren und Gallussäure bez. deren Derivaten, wie Gallaminsäure, Gallussäuremethyläther u. s. w., dargestellten Gallocyanine bez. durch die sulfonirten Gallocyanine, welche durch Sulfurirung (mit den üblichen Sulfurirungsmitteln) der Reactionsproducte von salzsaurem Nitrosodiphenylamin auf Gallussäure und deren Derivate erhalten werden, ersetzt werden. — Man suspendirt 40 k des aus salzsaurem Nitrosodiphenylamin und Gallaminsäure dargestellten Gallocyanine in 10 hl Wasser, fügt 12 k Salzsäure und hierauf allmählich unter kräftigem Umrühren 12 k Zinkstaub und 20 k Salzsäure hinzu. Nach vollendeter Reduction wird filtrirt und der Niederschlag mit etwas Wasser ausgewaschen. Das erhaltene Leukoderivat bildet eine grünliche Masse. Das Gallocyanin aus salzsaurem Nitrosodiphenylamin und Gallaminsäure kann in diesem Beispiel durch die anderen von salzsaurem Nitrosodiphenylamin bez. von salzsaurem Nitrosoäthylbenzylanilin abgeleiteten Gallocyanine ersetzt werden.

Verfahren zur Farbstoffgewinnung aus Baumwollsamenschalen und Presskuchen der American Byproducts Comp. (D.R.P. Nr. 139431) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Material zunächst ohne Verseifung durch Behandlung mit geeigneten Lösemitteln, insbesondere mit Kohlenwasserstoffdämpfen unter Druck, von seinem Gehalt an Oelen, Fettsäuren und Gummiarten befreit und darauf durch Behandeln mit Wasser in der Wärme den Farbstoff auszieht. Das Material wird zunächst mehrere Stunden lang mit kaltem Wasser macerirt. Sobald sich durch Ammoniakentwickelung beginnende Zersetzung anzeigt, bringt man das Material in ein zur Behandlung mit Wasserdampf unter Druck geeignetes Gefäss und behandelt es bei 40 bis 60° unter 2 Atm. Druck so lange mit Dampf, bis praktisch der ganze Farbstoffgehalt in wässerige Lösung übergegangen ist, was etwa $2^1/_2$ Stunden erfordert. Hiernach zieht man die condensirte wässerige Farbstofflösung ab. — Weniger zweckmässig ist die Auslaugung durch

Kochen mit Wasser in offenem Kessel. Der braune wässerige Auszug kann unmittelbar zum Färben benutzt werden.

Zur Herstellung von Kolaroth werden nach L. Bernegau (D. R. P. Nr. 137 060) den Kolanüssen zunächst die wasserlöslichen Bestandtheile (Gerbsäure, Coffeïn, Stärke, Gummi, Eiweiss u. dgl.) durch Auskochen mit Wasser entzogen. Der Rückstand wird hierauf mit Alkohol extrahirt und das nach Abdestilliren des letzteren erhaltene Product entfaltet.

Den Abbau des Brasilins bespricht W. H. Perkin (Ber. deutsch. 1903, 840), — J. Herzig und J. Pollak (das. S. 398, 3713 u. 3951) Brasilin, Brasileïn und Hämatoxylin, — St. v. Kostanecki (das. S. 2193) die Umwandlungsproducte des Brasilins.

Succineïnfarbstoffe bespricht A. Weinschenk (Z. Farben. 1903, 409). Zur Herstellung von Bernsteinsäure-resorcin-rhodol z. B. wurden 2,4 g Dimethylamino-oxy-benzoylpropionsäure (1 Mol.-Gew.) und 1,1 g Resorcin (1 Mol.-Gew.) mit 1,8 g 96proc. Schwefelsäure während $2^1/_2$ Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Man erhält eine metallisch grün glänzende Schmelze. Zur Gewinnung des Rohfarbstoffes wird diese nach Abstumpfung sämmtlicher Schwefelsäure mit Wasser ausgekocht. Das Rhodol wird so in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten.

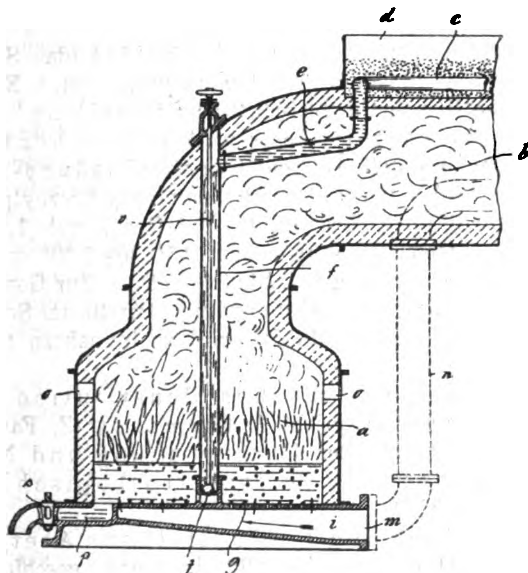
Die Beziehungen zwischen Constitution und Absorptionsspectrum bespricht J. Formanek (Z. Farben. 1903, 150, 171 u. 473), desgleichen Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spectroskopischem Wege (das. S. 9, 46, 72 u. 370).

Zur Gewinnung von Kohlenstoff aus Acetylen wird nach F. Morani (D. R. P. Nr. 141 884) in einem geschlossenen Behälter Acetylen unter einem Druck von 4 Atm. comprimirt, ohne dass vorher die Luft entfernt wäre. Man erhält so eine aus 3 Vol. Acetylen und 1 Vol. Luft bestehende Mischung. Durch die in beliebiger bekannter Weise eingeleitete Zündung wird die Zersetzung des Acetylens herbeigeführt, worauf das abgeschiedene Acetylenschwarz dem Behälter durch entsprechend angebrachte Oeffnungen desselben entnommen wird. Nach erfolgtem Verschliessen dieser letzteren kann der Behälter ohne Weiteres zur Durchführung einer neuerlichen Operation dienen. Der Explosionsdruck steigt hierbei nicht über 15 Atm. und kann gewünschtenfalles eine weitere Verringerung dadurch erfahren, dass man das Acetylen mit exothermischen Kohlenwasserstoffen, z. B. mit Leuchtgas bez. Steinkohlengas vermischt.

Die Vorrichtung zur Herstellung von Russ von G. Wegelin (D. R. P. Nr. 138 940) besteht aus der Destillationskammer *a* (Fig. 8), welche mit den langgestreckten Russkammern, in welchen sich der erzeugte Russ niederschlägt, durch das Rohr *b* verbunden ist. Der Destillationskammer wird der Theer oder die zu behandelnde andere kohlenstoffhaltige Substanz aus einem ausserhalb der Kammer gelegenen

Reservoir zugeführt, und zwar muss der Theer bereits so weit vorgewärmt sein, dass er beim Eintritte in die Destillationskammer seine Destillate schon abzugeben im Stande ist; das Zuleitungsrohr kann deshalb zunächst an eine Rohrschlange *c* angeschlossen sein, die in einem von dem Rohr *b* beheizten Sandkasten *d* gebettet liegt und in eine in

Fig. 8.

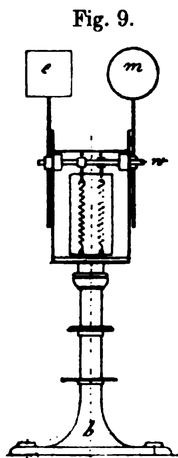


das Rohr *b* eintretende Rohrleitung *e* mündet. Die letztere steht mit einem bis auf den Boden der Destillationskammer reichenden Abflussrohr *f* in Verbindung, so dass der Theer u. s. w. in dünnflüssigem Zustande in die Destillationskammer gelangt. Der Boden derselben wird durch eine Siebplatte *g* gebildet, unterhalb welcher sich ein Sammelraum *i* für die ununterbrochene bei *m* eintretende Pressluft befindet. Letztere tritt in vorgewärmtem Zustande in den Raum *i* ein, weshalb ein Theil der Luftleitung *n* entweder in die Kammer *b* bez. in den Sandkasten *d* verlegt oder in sonstwie geeigneter Weise beheitzt wird; mit Hilfe eines Regelorganes hat man dafür Sorge zu tragen, die durch die Leitung hindurchströmende Luftmenge zu regeln. Diese muss in solcher Spannung und Menge durch die Perforationen des Bodens *g* in die Destillationskammer *a* getrieben werden, dass die in dieser befindliche heisse, dünnflüssige Theermasse u. s. w. gar keine Zeit findet, ihrerseits durch die Löcher nach unten abzufliessen. Es findet also ein fortwährendes Brodeln im Destillationsraume statt und es werden die sich in der Theermasse entwickelnden Destillationsgase sofort von der durch sie hindurchgehenden Luft mitgerissen und entzünden sich unmittelbar

nach ihrem Austritte aus dem Flüssigkeitsspiegel. Um die Menge der durch die Theermasse hindurchzutreibenden Pressluft nicht allzu gross bemessen zu müssen, empfiehlt es sich, einen Theil atmosphärischer Verbrennungsluft oberhalb des Flüssigkeitsniveaus durch mehrere im Mantel vorgesehene Oeffnungen *o*, an deren Stelle auch ein ringförmiger Luftspalt treten könnte, in die Kammer *a* eintreten zu lassen; hier bewirkt die Luft die Entzündung der etwa noch unverbrannten Destillationsgase, und kann genau regulirt werden. Die sich in der Kammer *a* bildenden Destillationsrückstände (Pech u. s. w.) werden bei *p* durch die Oeffnung des Regelorganes *s* von Zeit zu Zeit entnommen.

Das Abfärben zum Anreiben, Schreiben und Zeichnen dienender Körper, insbesondere von Kreide, wird nach A. Eppler (D. R. P. Nr. 145812) gemäss vorliegendem Verfahren dadurch verhindert, dass man den betreffenden Stoff mit einem Ueberzuge, beispielsweise einer Lösung von Collodium, Lack, Gummi oder ähnlicher löslicher Stoffe versieht, welcher das Abfärben an der Hand, sowie Verunreinigung der Kleider verhindert, jedoch sich beim Anreiben, Schreiben, Zeichnen bez. Malen mit abreibt.

Fig. 9.



Zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes von Flüssigkeiten misst G. Gaertner (D. R. P. Nr. 139527) die Menge der von der Farbstofflösung hindurchgelassenen chemisch wirksamen Strahlen, indem er photographisches Papier unter einer Schicht der zu untersuchenden Lösung und einer neben dieser befindlichen, nach Lichtdurchlässigkeitsstufen eingetheilten Scala belichtet und das Bild der Lösung mit den verschiedenen Stufen des Scalenbildes bezüglich der Färbungsintensität vergleicht. (Vgl. Fig. 9.)

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

Stärke, Verzuckerung.

Die Centrifuge zum Scheiden von Stärke und anderen festen Körpern und Flüssigkeiten von H. Schmidt (D. R. P. Nr. 137 583) ist dadurch gekennzeichnet, dass im unteren Theile der eigentlichen Centrifugentrommel ein mit Schaufeln und Zu- und Abflusskanälen versehenes, unabhängig von der Trommel drehbares Rad angeordnet ist, welches einerseits dazu dient, die mit festen Körpern gemischte Flüssigkeit in die Trommel einzuführen, andererseits nach Ausschaltung des Centrifugenantriebs die abgeschiedenen festen Stoffe unter Zuführung reiner Flüssigkeit wieder aufzuführen, um die Centrifuge in schneller und einfacher Weise zu entleeren.

Zur Bestimmung der Ausgiebigkeit der Stärke wird nach O. Saare und P. Martens (Z. Spirit. 1903, 436) auf einer runden Messingplatte von 22 mm Durchmesser im Mittelpunkte ein Messingdraht senkrecht befestigt, der 3 cm oberhalb der Scheibe eine Marke trägt und oben zu einem Haken umgebogen ist. Das Gewicht beträgt 6 g. Zur Herstellung des Kleisters wird eine gewisse Menge Stärke in einem Becherglase von 200 cc Inhalt abgewogen, dann unter langsamem Umrühren 164 cc kochend heissen Wassers hinzugegossen. Das Becherglas wird alsdann entweder sofort oder nach 2, 5 oder 10 Minuten langem Kochen im Wasserbade unter beständigem langsamen Umrühren mit kochendem Wasser schnell so aufgefüllt, dass das Gesammtgewicht des entstandenen Kleisters 200 g beträgt. Jetzt wird nochmals schnell umgerührt, der Löffel herausgenommen und der Senkkörper, welcher an einem aufwärts und abwärts bewegbaren Stativ befestigt ist, bis an die Marke in den Kleister hineingehängt. Schliesslich werden noch, um die bei den Versuchen als äusserst lästig und Fehler bedingende Bildung der Oberflächenhaut zu verhindern, 10 cc Olivenöl auf den Kleister gegossen. So wird das Ganze möglichst ohne Erschütterungen, und ohne den Senkkörper zu bewegen, 20 Stunden

stehen gelassen. Nach dieser Zeit erfolgt das Herausreissen des Senkkörpers. Das zum Herausreissen erforderliche Gegengewicht betrug z. B.:

	Kartoffelstärke I	Kartoffelstärke II	Kartoffelmehl I	Kartoffelmehl II	Maisstärke	Reisstärke	Weizenstärke
Der Kleister, hergestellt nur durch Zusatz von heissem Wasser, ohne Kochen im Wasserbade	73,9	54,2	39,4	99,2	keine Verkleisterung		
2 Min. im Wasserbade gekocht	64,5	73,8	49,4	79,1	27,3	23,3	14,3
5 Min. im Wasserbade gekocht	57,8	56,8	43,4	73,8	47,3	22,0	50,5
10 Min. im Wasserbade gekocht	32,9	34,7	—	—	56,5	21,7	69,1

Zur Herstellung löslicher Stärke wird nach E. R. L. Blumer (D. R. P. Nr. 137 333) ein mit Rührwerk und Destillirhaube versehener doppelwandiger Kessel mit der aufzuschliessenden Stärke beschickt und unter Umrühren so viel von einer ungefähr 10proc. wässerigen Lösung einer flüchtigen organischen Säure (Ameisensäure, Essigsäure o. dgl.) in feiner Vertheilung zugesetzt, dass 1 Proc. Säure (z. B. 1 Proc. Ameisensäure) vom Gewicht der angewendeten Stärke vorhanden ist. Unter allmählich steigender Temperatur quillt die Stärke stark auf. Die Stärke wird dann 2 Stunden lang auf 90 bis 100° gehalten, während welcher Zeit saure Wasserdämpfe aus der Stärke entweichen, welche condensirt und wieder zu einem neuen Ansatz verwendet werden. Im weiteren Verlauf von 4 Stunden wird die Temperatur gleichbleibend auf 115° gehalten. Die Aufschliessung ist hierauf unter fortwährendem Umrühren so weit beendet, dass man durch Erwärmen einer Probe des erhaltenen Productes mit Wasser auf 60 bis 70° eine dickliche, aber völlig klare Lösung erhält, welche mit Jodlösung noch die unveränderte Stärkereaction gibt.

Die zuckerhaltigen Abbauproducte der Stärke bei der Hydrolyse durch Oxalsäure untersuchte H. Dierssen (Z. angew. 1903, 122).

Stärkezucker des Handels enthielt nach H. Matthes und F. Müller (Z. öffentl. 1903, 103) etwa 6 mg SO_2 in 100 g, Sirup etwa 12 mg SO_2.

Untersuchung der Stärkesirupe. Nach A. Rössing (Z. öffentl. 1903, Sonderabdr.) wird durch Baryt das Reductionsvermögen der Dextrose um 11,7 vermindert, das des Dextrins nicht. Es wird sich dieses Verhalten zur Bestimmung dieser Stoffe in Gemischen eignen.

Zur Stärkebestimmung in Mais u. dgl. empfehlen S. Weiser und A. Zoitschek (Landw. Vers. 58, 219) gesonderte Bestimmung der Pentosane.

Zur Gewinnung von Lävulose oder Fruchtzucker werden nach W. L. Nicolai (D. R. P. Nr. 143540) z. B. 50 k gewaschener und möglichst fein zerkleinerter roher Cichorienwurzeln mit 50 *l* gut lauwarmen Wassers (von etwa 40°) in einem Kessel mit doppelter Wandung und Rührwerk vermengt und auf 60 bis 70° erwärmt. Nach 15 bis 20 Minuten wird das Wasser abgelassen und durch neues ersetzt. Dieses Verfahren wird noch zweimal oder nach Bedarf öfter wiederholt, bis der Rückstand kein Inulin und keinen Zucker mehr enthält. Der Wasserauszug wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wenn er nicht schon vermöge der in der Pflanzenwurzel vorhandenen organischen Säuren an sich sauer reagirt, und nur kurze Zeit bis auf 80° erwärmt. Hierbei gerinnen die Eiweiss- und Schleimstoffe, die aus alkalischer Lösung sich nicht so leicht abscheiden wie aus saurer. Das heisse Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure unter fleissigem Umrühren so lange versetzt, als sich noch nicht hydrolysirtes Inulin in der Lösung nachweisen lässt. Der Nachweis geschieht dadurch, dass man eine Probe in Eis abkühlen lässt. Tritt Trübung ein, so ist noch Inulin vorhanden. Die nunmehr entstandene Lävuloselösung muss noch schwach sauer reagiren. Die vollständig am besten unter Eiskühlung erkaltete Lösung wird mit fein gepulvertem, reinem Aetzkalk unter fleissigem Rühren versetzt und durch weitere Kühlung vor dem durch das Löschen des Kalkes verursachten Erwärmen bewahrt. Es bildet sich festes Kalklävulosat, das in Wasser fast völlig unlöslich ist und als Niederschlag zu Boden fällt, während etwa entstandenes Kalkdextrosat in Lösung bleibt. Die überschüssige Salzsäure bildet mit dem nicht an Zucker gebundenen Kalk Chlorcalcium, das ebenfalls in Lösung bleibt. Das Kalklävulosat wird abfiltrirt und in üblicher Weise gewaschen und gereinigt, um dann in bekannter Weise auf reine Lävulose weiter verarbeitet zu werden.

Verfahren zur Herstellung von gepresstem Stärkezucker von mindestens 98 Proc. Glukosehydrat der Cereal Sugar Cp. (D. R. P. Nr. 141589) besteht darin, dass harter, krystallinischer, nicht teigiger, roher Stärkezucker, der durch Zusammenpressen kleiner Stücke oder durch Zusammengiessen vorher in Blockform gebracht wird, unter allmählich ansteigendem, sehr hohem Druck (auf 1 qc 175 bis 420 k) ausgesetzt wird. Wenn der erforderliche Druck einige Stunden gewährt hat, so wird der Zuckerkuchen aus der Presse herausgenommen und pulverisirt auf den Markt gebracht. Der auf diese Weise erzeugte Zucker ist ein sehr hochprocentiges Traubenzuckerhydrat ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$). Er ist vollständig weiss und behält seine Farbe andauernd unverändert. Er ist frei von jeglichem üblichen Geruch und hat nichts von dem bitteren Nachgeschmack, der bisher aus dem gewerblich verarbeiteten Glykosezucker nicht fortzubringen war. Es soll der erste reine Traubenzucker sein, welcher gewerbsmässig zu einem Preise geliefert wird, welcher ihm einen ausgedehnten Gebrauch in denjenigen Gewerben

sichern soll, von denen ihn seine Verunreinigungen bisher ausgeschlossen hatten.

Zur Herstellung von Mannit aus Glukose wird nach J. O. Gunn (D. R. P. Nr. 140318) in die durch eine poröse Scheidewand gebildeten zwei Abtheilungen einer Wanne einerseits mit 1 bis 3 Proc. Schwefelsäure angesäuertes Wasser und andererseits eine wässerige und ebenfalls mit 1 bis 3 Proc. Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Glukose im Verhältniss von 10:100 aq. gegeben. In das nur zwecks Erhöhung der Leitfähigkeit angesäuerte (oder aber durch Alkalien alkalisirte) Wasser wird die positive und in die Glukoselösung die negative Elektrode einer geeigneten Stromquelle gebracht. Die Elektroden werden vortheilhaft aus Graphitkohle gewählt und die elektrodynamischen Verhältnisse sind etwa 0,01 Ampère auf 6,5 qc Elektrodenfläche bei etwa 3 Volt. Die Voltzahl hängt von der Grösse der Anlage ab. — Nach dem Schliessen des Stromkreises wird in der Glukoselösung Wasserstoff frei, während in der nur mit angesäuertem Wasser beschickten Abtheilung der Wanne Sauerstoff erzeugt wird. Der Wasserstoff in statu nascendi besitzt eine starke Affinität zur Glukose derart, dass bei der Zersetzung des Wassers 2 At. H zum Molecül $C_6H_{12}O_6$ (Glukose) treten und damit den Körper $C_6H_{14}O_6$ bilden. Letzterer ist ebenfalls wasserlöslich und wird durch Eindampfen der Lösung in fester Form gewonnen. Wesentlich für die Gewinnung eines reinen Productes ist die Trennung der beiden Flüssigkeiten in gesonderten Abtheilungen. Dadurch erzielt man einen Süssstoff von solchem Reinheitsgrade, dass eine Nachbehandlung behufs Reinigung des Productes sich erübrigt. — Auf das Vorliegen von Mannit wird aus folgenden Eigenschaften des gewonnenen Productes geschlossen: Farbe, Krystallform, Schmelzpunkt und Süssigkeitswerth entsprechen denen des Mannits; weiter ist auch der Schmelzpunkt des Productes nach seiner Nitrirung der gleiche wie von Nitromannit; endlich ist die Gewichtsvermehrung des festen Productes nach erfolgter Nitrirung genau dieselbe wie bei Mannit nach Nitrirung. — Die Einwirkung des Stromes wird so lange fortgeführt, bis die Probe ergibt, dass die Glukose in den mannitartigen Körper umgewandelt ist. Es wurde gefunden, dass etwa 98 Proc. der verarbeiteten Glukose mit Gewinn umgewandelt werden kann; ergibt demnach die Probe, dass die Umwandlung 98 Proc. der Glukose erreicht hat, so wird der Strom abgestellt. Es ergab sich auch, dass etwa 750 Ampèrestunden elektrischer Energie erforderlich sind, um 1 k Glukose in Mannit überzuführen. — Die Glukoselösung wird schliesslich in bekannter Weise mit Calciumcarbonat neutralisirt und vom Niederschlag in die Eindampfgefässe abgezogen.

Stärkezuckergewinnung im deutschen Zollgebiete während des Betriebsjahres 1902/1903:

Staaten und Verwaltungsbezirke	Im Betrieb gewesene Stärkezuckerfabriken	Menge des gewonnenen Stärkezuckers in t			
		Stärkezucker in fester Form	Darunter krystallisirter Stärkezucker	Stärkezucker-Sirup	Ausserdem Zuckerfarben
Preussen:					
Prov. Brandenburg . .	10	7714	—	27 367	3505
„ Pommern . . .	2	315	—	3 412	68
„ Posen	4	—	—	11 577	223
„ Schlesien . . .	3	172	121	4 728	169
„ Sachsen . . .	3	20	20	3 967	33
Preussen	22	8221	141	51 051	3998
Baden, Hessen u. Elsass-Lothringen . . .	3	967	—	428	—
Mecklenburg	2	428	—	3 051	—
zusammen im deutschen Zollgebiet 1902/1903	27	9616	141	54 530	3998
dagegen 1901/1902	27	9941	142	49 269	4128

Ausgeführt wurden 1744 t krystallisirter und 4665 t sirupartiger Stärkezucker.

Stärkezuckergewinnung in Oesterreich:

	Stärkezucker, flüssig 1900/01	Stärkezucker, flüssig 1899/1900	Stärkezucker, fest 1900/01	Stärkezucker, fest 1899/1900
Böhmen . . .	3615 t	2733 t	269 t	148 t
Mähren . . .	3383	2828	322	217
Schlesien . . .	1777	1196	—	—
Galizien . . .	142	438	85	2

Die Stärkezuckergewinnung Frankreichs betrug in den Betriebsjahren:

1887/88 . . .	34 124 t	1895/96 . . .	38 549 t
1888/89 . . .	33 439	1896/97 . . .	39 321
1889/90 . . .	39 816	1897/98 . . .	40 755
1890/91 . . .	41 494	1898/99 . . .	45 372
1891/92 . . .	38 223	1899/1900 . .	39 488
1892/93 . . .	38 641	1900/01 . . .	30 162
1893/94 . . .	33 245	1901/02 . . .	27 907
1894/95 . . .	33 571		

Rübenzucker.

Rübenanbauversuch. A. F. Kiehl (C. Zucker. 1903, 391) empfiehlt frühreife Rübensorten.

Den Einfluss der Düngung auf die Beschaffenheit der Rübe bespricht K. Andrlik (Z. Zucker. 1903, 895), — H. W.

Wiley (das. S. 997) den Einfluss der Umgebung auf die Zusammensetzung der Zuckerrübe.

Elektrocultur der Zuckerrübe. H. Briem (Oesterr. Zucker. 1903, 363) glaubt, dass die Elektricität günstig auf das Wachsthum der Rüben wirkt.

Die Veränderung der Rüben bei der Aufbewahrung untersuchten F. Strohmer und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1903, 913). Die Versuche ergaben, dass beim Lagern der Zuckerrüben unter Ausschluss von freiem Sauerstoff selbst bei Vermeidung von wirklicher Fäulniss und Schimmelpilzbildung der Zuckerverlust ein weit grösserer und die Nichtzuckerbildung eine weitgehendere ist, als bei Aufbewahrung derselben unter sonst gleichen Verhältnissen, jedoch bei Erhaltung der normalen Athmung, wobei im ersteren Falle allerdings meistens auch der Thätigkeit des Leuconostoc mesenterioïdes, als Anaerobionten, dessen Beseitigung mit Rücksicht auf seine grosse Widerstandsfähigkeit heute eben noch praktisch unmöglich ist, eine wichtige Rolle zugeschrieben werden muss. Die Zersetzungsvorgänge laufen hierbei fast ausschliesslich an den vorhandenen Rohrzuckermolecülen ab.

Intermoleculare Athmung der Zuckerrübe. Nach Versuchen von J. Stoklasa und J. Jelinek (Z. Böhmen 27, 635) entwickelt 1 k Rübentheile in 1 Stunde:

Oberer Theil	1. Kopf	45	mg Kohlensäure
	2. Hals	38	„ „
Mittlerer Theil		22	„ ,
Unterer Theil		28	„ „
Schwanz		25	„ „

Wie bei der Alkoholgährung zeigen sich bei der intramolecularen Athmung der Zuckerrübenwurzeln als Hauptproducte Kohlendioxyd und Aethylalkohol; Nebenproducte sind in unbedeutendem Maasse vertreten.

Saftgewinnung. Steinfänger und Schnitzelmaschine. Nach Selwig & Lange (D. R. P. Nr. 142 890) ist über den wagrechten Schneidscheiben ein den Steinfänger bildendes Gehäuse angeordnet. In den Steinfänger treten Steine und Rübenstückchen durch einen Spalt ein. Ist der Steinfänger vollständig gefüllt, so wird sein Inhalt an der schrägen oder gebogenen Rückwand des Steinfängers entlang geschoben und tritt alsdann langsam aus einer nach aussen führenden Oeffnung aus.

Schnitzelmaschinen von C. W. Stöcker (D. R. P. Nr. 137 555), — Putsch & Cp. (D. R. P. Nr. 139 827), — H. Hillebrand (D. R. P. Nr. 137 189 u. 144 326).

Diffuseurverschluss von H. Judenberg (D. R. P. Nr. 141 044).

Verfahren der Leitung des Saftes in Diffusionsbatterien von R. Fölsche (D. R. P. Nr. 140 870) ist gekennzeichnet durch Rückleitung des Saftes auf dem frisch eingemaischten Diffuseur

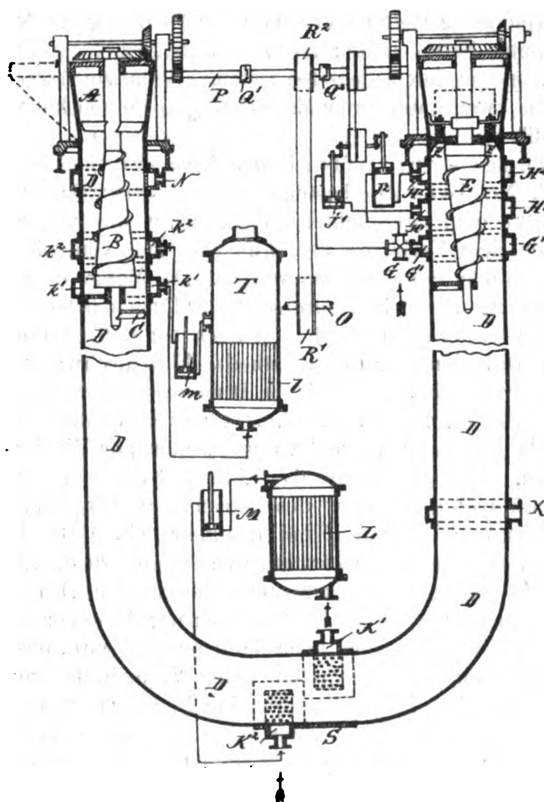
nach dem vorherigen Diffuseur, lediglich durch den auf dem letzten Diffuseur ruhenden Wasserdruck, zur nochmaligen Erwärmung des zum Einmaischen benutzten Saftes auf hohen Wärmegrad von 80 bis 90° und darauf nochmaliger Durchführung desselben durch zuckerreiche Schnitzel, welche bereits zweimal von auf hohen Grad erwärmtem Saft durchlaufen sind; ferner behufs Ueberdrückens des zum Einmaischen frischer Schnitzel zu verwendenden dünneren Saftes durch Verdrängung mittels des dickeren Einmaischsaftes an Stelle des dünneren Saftes des dahinter befindlichen Diffuseurs, welcher letztere andererseits zur Verdrängung des zum Einmaischen benutzten Saftes dient; ferner behufs Abziehens des Saftes aus der Batterie, erst nachdem derselbe zweimal Schnitzel durchströmt hat, und zwar das zweite Mal unter Erwärmung auf einen hohen Wärmegrad von etwa 80°.

Wiederbenutzung der Diffusionsabwässer. Nach F. Berndal (D. R. P. Nr. 147443) bestehen die aus der Batterie kommenden Abwässer aus dem gebrauchten Druckwasser, das ist das von den Schnitzeln nach dem Verlassen des Diffuseurs sich von selbst trennende Wasser, und aus dem Schnitzelpresswasser. Die Menge dieser beiden Abwässer genügt zur Aufrechterhaltung des Diffusionsbetriebes jedoch nicht, sondern es muss noch frisches Wasser benutzt werden. Gebraucht wird zum Diffusionsbetrieb einestheils Einmaischwasser, welches in der Batterie verbleibt, anderntheils Druckwasser, welches theils in der Diffusion verbleibt, theils durch Ausschliessen aus dem abgegangenen Diffuseur als gebrauchtes Druckwasser weiter zur Wiederbenutzung kommen kann. — Dadurch, dass das Einmaischwasser in der Batterie verbleibt und im späteren Verlauf des Betriebes als Diffusionssaft ausscheidet und dass nur der kleine Theil des gebrauchten Druckwassers mit dem frischen Wasser als Druckwasser verarbeitet wird, tritt eine solche Verdünnung des schon zuckerarmen gebrauchten Druckwassers ein, dass eine schnelle und zu grosse Anreicherung desselben an Zucker vermieden wird, zumal wenn auch noch dafür gesorgt wird, dass beim Abdrücken als Druckwasser unter möglichster Vermeidung von Vermischung zuerst das noch verbliebene gebrauchte Druckwasser verwendet wird, und alsdann erst reines, frisches Wasser. Auf diese Weise gelangt noch ein grosser Procentsatz des gebrauchten Druckwassers als Druckwasser in den vorletzten Diffuseur und ist dann der mit dem frischen Wasser wieder aus dem abgehangenen Diffuseur ausschliessende Theil des gebrauchten Druckwassers verschwindend klein und somit der Zuckergehalt dieses Gemisches entsprechend gering. Zur Erreichung dieser Trennung der Abwässer werden diese, sowie auch das frische Wasser, je nach ihrem Zuckergehalt getrennt in zwei oder mehreren Einzelbehältern gesammelt, die derartig unter einander verbunden sind, dass eine zweckentsprechende Verarbeitung des Presswassers und des dazu noch nöthigen grössten Theiles des gebrauchten Druckwassers als Einmaischwasser und des noch übrig bleibenden Theiles gebrauchten Druckwassers und des noch fehlenden frischen Wassers als Druck-

wasser beim Einmaischen und Abdrücken eines jeden Diffuseurs möglich ist.

Zur stetigen Auslaugung von Rübenschnitzeln, Bagasse, Farbholz, Gerbholz u. dgl. werden nach F. Kessler (D. R. P. Nr. 135 880) die Schnitzel aus dem Füllrumpfe *A* (Fig. 10) mittels einer kräftigen Fördervorrichtung *B* stetig in das Diffusionsgefäss *D* geschafft. *D* ist in vortheilhafter Form ein Rohr von dem Durchmesser der jetzt gebräuchlichen Diffuseure, dessen ganze Länge aber wesentlich geringer sein kann, als die Summe der Höhen aller Gefässe einer jetzigen Diffusionsbatterie. Ferner ist das Diffusionsgefäss *D* etwas conisch, in der Richtung von *B* nach *E* im Durchmesser zunehmend. Im Gefäss *D* werden zunächst die Schnitzel vermittels der Schnecke *B*, und vom Vertheiler *C* gleichmässig gelagert, in dichter Masse stetig vorwärts geschoben, bis sie von einer geeigneten Pressvorrichtung *E* nach Art der Schnitzelpressen erfasst, abgepresst und bei *F* herausbefördert werden. Das Wasser tritt bei *G* durch einen concentrischen Doppelmantel G^1, dessen Innenwandung gelocht ist, mit der erforderlichen Temperatur und unter entsprechendem Drucke in stetigem Strome ein, um den Diffusionsprocess systematisch in der ganzen Schnitzelsäule im Gefäss *D* vor sich gehen und den Saft bei *N* ausfliessen zu lassen. Die Schnitzelmasse im Gefäss *D* setzt dem Durchströmen der Diffusionsflüssigkeit einen gewissen Widerstand entgegen, zu dessen Ueberwindung eben Luftleere allein, d. h. ein absoluter Druck von weniger als einer

Fig. 10.



Atmosphäre, nicht ausreicht. Der erforderliche absolute Druck muss also entsprechend ergänzt werden, indem das Wasser mit dem noch nöthigen Druck bei G eintritt. — Der Vorgang bezüglich des Druckes im Gefäss D ist dann etwa folgender: es sei z. B. in dem Behälter T und dem Mantel k^1 $^3/_4$ Atm. Luftleere ($^1/_4$ Atm. absoluter Druck und der Mantel G^1 stände unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke, so würde jener Druck von $^3/_4$ Atm. absolut kaum den Widerstand der Schnitzelmasse im Gefäss D zwischen den Mänteln k^1 und K^2 überwinden, namentlich wenn die Diffusionsgeschwindigkeit eine angemessene sein soll. Um dann den anderen Theil der Schnitzelsäule von Mantel K^2 bis zum Mantel G^1 durchdringen zu können, bedarf die Diffusionsflüssigkeit eines entsprechend höheren Druckes, unter welchem das Wasser bei G eintritt. Der absolute Druck im Gefäss D steigert sich den Widerständen der Schnitzelsäule entsprechend mit deren Höhe vom Mantel k^1 nach dem Mantel G^1 zu; wenn z. B. je nach der Beschaffenheit der Schnitzel bez. des zu verarbeitenden Materials der Saft beim Mantel k^1 mit $^1/_4$ Atm. absolut austritt, wird das Wasser beim Mantel G^1 mit mindestens $1^1/_2$ Atm. absolutem Druck eintreten. Der absolute Druck von der Stelle k^1 nach G^1 wächst entsprechend dem zunehmenden Widerstand (Länge des Weges) der diffundirenden Masse. Der Mantel G^1 ist an der Stelle angeordnet, wo die Presswirkung der Schnecke E auf die ausgelaugten Schnitzel derart gesteigert ist, dass die Flüssigkeit im Gefäss D nicht nach der Austrittsstelle F durchdrückt. — Zur leichteren Abführung des Presswassers bez. zwecks vollkommenerer Abpressung der Schnitzel vor dem Herausbefördern aus der Vorrichtung F können die concentrischen Doppelmäntel H^1 und H^2 angeordnet werden, deren Innenwandung gelocht ist, und zwar feiner als der innere Mantel G^1 für den Wassereintritt. Das Presswasser aus H^1 und H^2 wird besonders geklärt, mittels Pumpen J^1 und J^2 durch den Mantel G^1 in das Gefäss D zurückgedrückt. — Zur Anwärmung des Saftes auf seinem Wege durch das Gefäss D ist bei K^1 ein halbkreisförmiger Doppelmantel mit gelochter Innenfläche angeordnet, durch welchen der Saft nach dem Heizkörper L und von da mittels Pumpe M durch den anderen Doppelmantel K^2 nach dem Gefäss D zurückgedrückt wird. Während der Saft aus dem Gefäss D heraus durch den Mantel K^1, den Heizkörper L und die Pumpe M durch den Mantel K^2 nach dem Gefäss D zurückgeht, werden die in letzterem ständig vorwärts gedrückten Schnitzel gleichmässig angewärmt; auch dieser Vorgang ist eine Eigenthümlichkeit des neuen Verfahrens. — Eine ähnliche Einrichtung ist zum Einmaischen und Anwärmen der frischen Schnitzel vorgesehen. k^1 ist ein Doppelmantel mit innerer Siebfläche, durch welche der Saft nach dem Heizkörper I, der Pumpe M und durch einen ebenfalls durchlochten Doppelmantel k^2 nach dem Gefäss D zurückgeführt wird. — Um die Diffusion unter vermindertem Atmosphärendruck auszuführen, ist am Heizkörper I der Behälter T angeordnet und mit einer Luftpumpe verbunden. Der Behälter T wird mit bekannter Einrichtung zum Zerstören des Schaumes versehen und

der Heizkörper I mit bekannter mechanischer Vorrichtung zur Reinigung der Heizröhren; zu letzterem Zwecke können natürlich auch zwei solche Heizkörper für abwechselnden Gebrauch angeordnet werden. Da der Doppelmantel k^1 unmittelbar unterhalb der Stelle angeordnet ist, wo die Schnitzel durch die Schnecke *B* die stärkste Pressung erleiden und dadurch der Rücklauf des oberhalb unter Atmosphärendruck im Gefäss *D* nach dem Mantel k^2 zu befindlichen Saftes abgesperrt ist, so kann mittels der Luftpumpe *m* im Behälter *T* und Heizkörper I und unterhalb des Mantels k^1 im Gefäss *D* Luftleere erzeugt werden. — Durch die Arbeit der Schnecke *B* wird im Gefäss *D* eine nach den Mänteln k^2 und k^1 hin sich steigernde Presswirkung auf die eingemaischten bez. angefeuchteten Schnitzel und damit zwischen den Mänteln k^1 und k^2 ein genügender Abschluss gegen den Eintritt der Luft vom Füllrumpf *A* aus geschaffen. — Es ist hierbei unwesentlich, wenn dennoch unbeabsichtigt vom Mantel k^2 aus durch die Schnitzelmasse eine geringe Menge Saft nach dem Mantel k^1 zurückfliesst; die Arbeitsleistung der Pumpe *m* muss nur entsprechend gesteigert werden, um jenen Theil Saft wiederholt nach dem Mantel k^2 zu schaffen. Da nun zugleich die Luftleere aus dem Apparate T^1 durch das Verbindungsrohr nach dem Mantel k^1 und dem Gefäss *D* wirkt, wird der Saft und ebenso die mit ihm gemischte bez. darin gelöste Luft auf dem gleichen Wege stetig angesaugt. Dass Flüssigkeit und Luft bez. Gase gleichzeitig durch dasselbe Rohr abgesaugt werden, findet sich auch z. B. bei den sogen. nassen Luftpumpen. Es handelt sich nur um die aus der Schnitzelmasse sich entwickelnden Gase; der Zutritt von atmosphärischer Luft ist vermieden. — Ferner werden die Luft bez. Gase im Behälter *T* unter Mithilfe einer Vorrichtung zum Zerstören des Schaumes (d. h. lufthaltigen Saftes) nach der Luftpumpe geführt, während der Saft durch den betreffenden Stutzen nach der Pumpe *m* fliesst und nach dem Mantel k^2 gedrückt wird. Unter dem verringerten Druck findet eine gründliche Entlüftung der Schnitzel gleich im Beginn der Diffusion statt, und die während derselben sich entwickelnden Gase können leicht nach dem Behälter *T* und der Luftpumpe strömen. Der osmotische Effect wird hierdurch wesentlich erhöht. Während die Pumpe *m* stetig den ihr aus dem Heizkörper I erwärmt zufliessenden Saft durch den Mantel k^2 nach dem Gefäss *D* schafft, bewirkt die drehende Bewegung der Schnecke *B* das günstige gleichmässige Einmaischen der Schnitzel. Die sich hier schon entwickelnden Gase können durch die noch lockeren Schnitzelmassen nach dem Füllrumpf *A* entweichen und der entstehende Schaum wird durch die stetig nachfallenden Schnitzel zerstört. Aus dem Stutzen *N* fliesst dann der Saft zur Scheidung. Seine Menge wird entsprechend dem Schnitzelgewicht dadurch bemessen, dass bei dem ständigen Drucke der Wasserzuführung durch den Stutzen *G* die Arbeit der Pumpen *M* und *m*, wie auch der Pumpen J^1 und J^2 genau der Arbeitsleistung der Schnecken *B* und *F* entsprechend eingestellt wird. Ferner werden die Pumpen *M*, *m*, J^1, J^2 und die Schnecken *B* und *E* unter einander durch bekannte Ein-

richtungen derart zwangläufig verbunden und geregelt, dass die Arbeitsleistungen derselben in angemessenem Verhältniss zu einander stehen. — In einer Rohrzuckerfabrik in Argentinien bewährt sich der Apparat (D. Zucker. 1903, 22).

Zur Gewinnung von reinerem Rübensaft wird nach O. Friedrich (D. R. P. Nr. 146 871) dem Diffusionswasser oder den in den Diffusions- oder Auslaugegefässen enthaltenen Rohsäften bez. Schnitzeln auf irgend eine Weise Formaldehyd zugesetzt, und zwar je nach Beschaffenheit der Rüben in Mengen von 0,002 bis 0,004 Proc. auf Saft und 0,0025 bis 0,005 Proc. auf frische Schnitzel berechnet. Zur Behandlung der Schnitzel mit Formaldehyd wird dieser entweder allen oder nur den die frischen Rübenschnitzel enthaltenden Diffuseuren zugeführt, wobei die Schnitzel mit der Formaldehydlösung sofort eingemaischt werden können. Unter der Einwirkung des Formaldehyds auf die Schnitzel tritt eine Condensation und Wasserentziehung bei gleichzeitigem Eintritt von Methylengruppen in die Molecüle des vorhandenen Eiweisses ein. Die löslichen, nicht coagulirbaren Eiweisskörper werden ebenso wie die Pectinstoffe unlöslich und in der Pflanzenzelle zurückgehalten. Ferner erhält die Cellulose durch die Einwirkung des Formaldehyds eine gewisse Härte, ohne dabei an ihrer Durchlässigkeit einzubüssen, so dass die veränderten Zellen der Schnitzel gewissermaassen als Filter für die unlöslich gewordenen organischen Nichtzuckerstoffe wirken und der gewonnene Saft die Reinheit erhält. Die Schnitzel selbst behalten einen hohen Futterwerth, da ihnen ausser den Zuckerstoffen keine organischen Bestandtheile entzogen werden; insbesondere sollen die Schnitzel einen um etwa 4 bis 5 Proc. höheren Proteïngehalt als die nach dem bisherigen Verfahren erhaltenen besitzen. In den ausgelaugten und in den getrockneten Schnitzeln ist Formaldehyd nicht mehr nachzuweisen.

Verfahren zum Anwärmen des mit frischen Schnitten gefüllten Diffuseurs von M. Melichar (Oesterr. Pat.) ist dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig während des Abtreibens des Diffusionssaftes aus dem einen Diffuseur durch das Circulationsgefäss nach den Messgefässen der Diffuseur durch eine Circulation des Saftes angewärmt wird, zu deren Ausführung der Saft aus diesem Diffuseur durch eine Pumpe von unten abgesaugt, durch einen Calorisator nach dem Circulationsgefässe geführt und von dort in den Diffuseur zurückgebracht wird, worauf das Einmaischen des Diffuseurs durch Einleiten des im Circulationsgefässe befindlichen Saftes in diesen Diffuseur von unten aus erfolgt. (Oesterr. Zucker. 1903, 72.)

Die Circulations-Diffusions-Batterie von W. Gredinger (Oesterr. Zucker. 1903, 715) besteht aus dem Circulator, welcher den Diffuseur mit einem einzigen Röhrenkranz an seiner Peripherie umgibt. Derselbe kann mit Brüdendampf aus dem ersten Körper geheizt werden und ist zu diesem Zwecke mit drei Ventilen versehen, und zwar mit dem Brüdendampfventil, dem Brüdenwasserventil und dem

Ammoniakventil. — Damit man ferner leicht und rasch etwa undicht gewordene Messingheizrohre am Circulator auswechseln oder verblenden kann, um Saftverluste zu verhindern, ist über jedem Messingheizrohr ein abschraubbares Knie, welches gleichzeitig die Verbindung des Circulators mit dem Diffuseur herstellt, und unten am Boden des Circulators eine in einem verstärkten Ansatze sitzende Schraube angebracht.

Das Diffusionsverfahren ist nach F. Goller (Oesterr. Zucker. 1903, 369) dem Steffen'schen Brühverfahren weitaus vorzuziehen (J. 1902, 311).

Die Coagulirung des Eiweisses in frischen Schnitzeln geschieht nach Pfeiffer (Z. Zucker. 1903, 285) dadurch, dass man am Vorwärmer den Einlauf und Auslauf umkehrt, also den Auslauf unten und den Einlauf oben anbringt, den ersteren mit einem Uebersteiger versieht, und dadurch das gesammte geronnene Eiweiss zwingt, im Vorwärmer hochzusteigen und es dann auf mechanischem Wege abhebt und mit Schnitzeln gemischt zur Schnitzeltrocknung bringt; selbstverständlich muss der Vorwärmer mit einer guten Circulationsschnecke versehen sein, damit die Rohrwandungen nicht ansetzen. Am praktischsten wäre es, den Eiweissschaum mit Melasse gemischt den Schnitzeln zuzusetzen.

Zur Abscheidung des Schaumes von Zuckersäften u. dgl. ist nach F. Zickerick (D. R. P. Nr. 147 669) im oberen Theile des Saftgefässes ein den Schaum von dem Safte trennender Trichter mit Durchbrechungen eingebaut.

Ueber Diffusionsversuche berichtete K. Andrlik auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Von den Tabellen sei nur folgende mitgetheilt: siehe S. 227.

Nach den ausgeführten Versuchen gelangt von 100 Zucker in den Diffusionssaft, je nach der Arbeitsweise, 96 bis 98. Bei der heissen Arbeit mehr als bei der kälteren Arbeit. Die Temperaturerhöhung schien auf die Auslaugung mehr zu influiren als Vergrösserung des Abzuges. Differenz zwischen dem Zuckergehalte der Rübe und Zuckergehalte des Diffusionssaftes wechselte von 1,7 bis 2,7. Von 100 Th. Reinasche der Rübe diffundirten in den Diffusionssaft 66 bis 71 Th. bei der üblichen Diffusionsarbeit. — Ein Vergleich zwischen der heissen und kalten Diffusion hinsichtlich der Reinasche war 62,9 gegen 58,7, d. h., durch heisse Arbeit wurde mehr Reinasche ausgelaugt. — Von der schädlichen Asche der Rübe (Alkalien, Schwefelsäure und Chlor), welche 52,8 bis 62,9 Proc. der Reinasche vorstellte, ging in den Diffusionssaft 70,9 bis 80,3 Proc., gewöhnlich 75,3 bis 79,9 Proc. über. Bei der kalten Arbeit weniger (70,7 Proc.) als bei der heissen Arbeit (77,7 Proc.). Von einzelnen Aschenbestandtheilen betheiligten sich an der Diffusion Kalk, Eisenoxyd und Thonerde nur in sehr geringen Mengen, nämlich mit 6 bis 14 und 12 bis 39,2 Proc., und noch ist es unsicher, ob diese Substanzen nicht im suspendirten Zustande in den Diffusionssaft gelangten. Erklärung für die geringe Diffusionsfähigkeit ist offenbar darin zu suchen,

Diffusionsbatterie von 15 Gefässen zu 50 hl. Es wurden in 24 Stunden 223 Diffuseure gemacht. 7 Diffuseure wurden auf die Temperatur von 75 bis 78° mittels Dampf-Injectoren angewärmt. Berechneter Saftabzug war 109 Proc. vom Rübengewichte.

Proc. Zusammensetzung der Durchschnittsmuster:

	Schnitte frische	Schnitte ausgelaugte 90 Proc.	Diffusionssaft 109	Diffusions-Abfallwasser 130 Proc.	Uebergegangen Proc. d. Subst. in den Diffusionssaft	Uebergegangen Proc. d. Subst. in das Abfallwasser	Verblieben Proc. der Substanz in den ausgelaugten Schnitten	Summe
Wirkliche Trockensubstanz	25,45	7,30	17,20[1]	0,163	73,7	0,8	25,8	100,3
Zucker	16,60	0,21	14,90	0,080	97,8	0,6	1,2	99,6
Rohasche	0,800	0,275	0,463	0,022	63,1	3,6	30,9	97,6
Reinasche	0,634	0,184	0,408	0,017	70,8	3,4	26,1	100,3
Gesammtstickstoff	0,257	0,110	0,139	0,0023	58,9	1,2	38,5	98,6
Invertzucker	0,11	—	0,170	—	168	—	—	168,0
Eiweissstickstoff	0,113	0,101	0,021	0,0014	20,3	1,7	80,4	102,4
K_2O	0,292	0,050	0,216	0,0102	80,4	4,5	15,4	100,3
Na_2O	0,047	0,009	0,034	0,0018	78,6	4,8	17,2	100,6
CaO	0,042	0,046	0,005	0,0004	11,9	1,1	98,5	111,5
MgO	0,074	0,026	0,046	0,0004	67,7	0,7	31,6	100,0
$(FeAl)_2O_3$	0,030	0,019	0,0037	0,0008	13,4	3,8	55,5	72,7
P_2O_5	0,094	0,017	0,071	0,0008	82,3	0,8	16,3	99,4
SO_3	0,033	0,012	0,020	0,0026	66,0	10,8	32,7	109,5
Cl	0,014	0,003	0,0126	—	96,4	—	15,8	112,2
Unlösliches	0,098	0,052	0,007	0,0016	7,7	1,4	47,1	55,2

1) Scheinbare Trockensubstanz.

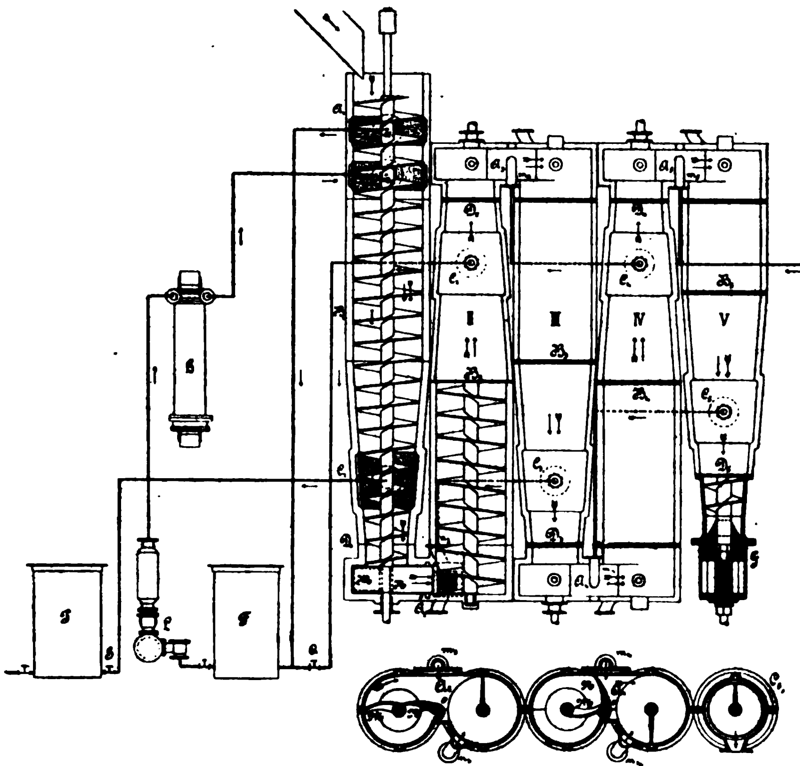
dass diese Oxyde mit den Rübensäuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bilden. Auch Magnesiumoxyd diffundirte verhältnissmässig wenig, nämlich mit 60 bis 68 Proc., wahrscheinlich aus demselben Grunde, wie die vorigen Oxyde. Mehr diffundirten: Kali und Natron, dann Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor. Kali mit 76 bis 83 Proc., Natron 78 bis 81 Proc., Phosphorsäure mit 73 bis 86 Proc., Schwefelsäure mit 61 bis 77 Proc. und Chlor mit 84 bis 92 Proc. Eiweissstickstoff geht nur in geringem Maasse in den Diffusionssaft über, nämlich mit 15 bis 23 Proc. Eiweissstickstoff bildet 33 bis 72 Proc. des Gesammtstickstoffes der Rübe. Mit steigendem Gesammtstickstoff sinkt proc. der Eiweissstickstoff, so dass die stickstoffarmen Rüben auch verhältnissmässig Eiweissstickstoff reicher sind. Bei einem höheren Reifezustande der Rübe steigt der Eiweissstickstoff derselben. Nichteiweissstickstoff diffundirte mit durchschnittlich 92,3 Proc. Schädlicher Stickstoff, d. h. Differenz zwischen Gesammtstickstoff, Eiweissstickstoff, Ammoniak und Amidstickstoff bildet 25 bis 46 Proc. des Gesammtstickstoffes. Stickstoffarme Rüben enthalten bloss $^1/_4$ bis $^1/_3$ ihres Gesammtstickstoffes an schädlichem Stickstoff, dagegen stickstoffreichere Rüben

bis zu 50 Proc. Mit steigendem Stickstoffgehalte steigt auch der Gehalt an schädlichem Stickstoff der Rübe und des Diffusionssaftes. Bei der Diffusion konnte man in den Versuchen nachweisen, dass von dieser Stickstoffform von 87,7 bis 95,1 Proc. in den Diffusionssaft überging. Bei der Diffusion erfolgt eine Reinigung in dem Sinne, dass das Verhältniss von Zucker zur schädlichen Asche und zum schädlichen Stickstoff sich zu Gunsten des Diffusionssaftes gestaltet. Im Diffusionssafte wurden auf 100 Th. Zucker weniger schädliche Asche und weniger schädlicher Stickstoff als in der Rübe gefunden. Schädliche Asche und schädlicher Stickstoff sind neben dem Zucker sichere Anhaltspunkte zu einer richtigen Beurtheilung der Rübenqualität, wenn es sich um Zuckerfabrikationszwecke handelt. Rüben, welche reicher an diesen Bestandtheilen sind, liefern auch daran reichere Diffusionssäfte. Folglich schlechtere Rüben verursachen auch schlechtere Diffusionssäfte. (Vgl. Z. Böhmen 28, 10.) — Charakter des Diffusionssaftes ist schon durch die Zusammensetzung der Rübe bedingt; bei der Diffusion erfolgt zwar eine Aufbesserung zu Gunsten der Qualität des Diffusionssaftes, aber nicht so hoch, dass dadurch eine wesentliche Aenderung derselben hervorgerufen wäre.

Die Diffusionsbatterie von Hyros-Rak besteht nach K. Andrlik (Z. Böhmen 27, 553 u. 668) aus 5 dicht neben einander aufgestellten Gefässen *I* bis *V* (Fig. 11). Diffuseur *I* hat an den beiden Enden eine cylindrische, in der Mitte eine conische Form. Im Innenraum befindet sich ein Schraubentransporteur. Sieb C_1, bildet einen Theil der kegelförmig verlaufenden Umhüllung. Ein solches Sieb befindet sich in allen Diffuseuren. In den vorderen cylindrischen Theil A_1, welcher am breitesten ist, werden die Schnitte und durch den mit einem Sieb versehenen Stutzen m_1 die Auslaugeflüssigkeit eingeführt. Um die Uebersicht zu erleichtern, ist die Stromrichtung der Auslaugeflüssigkeit mit einem einfachen Pfeile —➤ und die Richtung, in welcher sich die Schnitte bewegen, mit dem verstärkten Pfeile ➤—➤ bezeichnet. Der Schraubentransporteur bewegt die Schnitte aus dem weiteren cylindrischen Theil A_1 in den conischen Theil, wobei naturgemäss eine allmähliche Pressung der Schnitte eintritt, welche zunimmt und in dem letzten Drittel D_1 am grössten wird. Die bei m_1 eingetretene Auslaugeflüssigkeit bewegt sich in derselben Richtung wie die Schnitte, und nachdem sie in B_1 ihre Auslaugethätigkeit beendet, verlässt sie durch das Sieb C_1 den Diffuseur *I*. Demzufolge enthät dieser Diffuseur 4 charakteristische Zonen A_1 B_1 C_1 D_1. Zone A_1 ist die Mischzone, da hier Auslaugeflüssigkeit und Schnitte zusammentreffen und sich mischen. Zone B_1 ist die Diffusionszone, denn hier findet der Diffusionsvorgang statt. Zone C_1 ist die Abscheidungszone, weil hier der Saft den Diffuseur verlässt. Zone D_1 ist die Abschlusszone, da hier die zusammengepressten Schnitte dem Saft den Durchgang wehren. Bei den Diffuseuren *II.*, *III.*, *IV.* und *V.* ist die Anordnung eine gleiche. — Aus der Abschlusszone D_1 treten die Schnitte in den sich plötzlich erweiternden Raum A_2, die

Mischzone des Diffuseurs *II.* Die Schnitte ändern ihre Richtung um 90°, treten in das erste cylindrische Drittel des Diffuseurs *II.* und werden von der Schnecke bis in das enge Ende transportirt. — In dieser Weise durchlaufen die Schnitte die ganze Batterie. Die Schaufel *M* ist an der

Fig. 11.



Achse der Schnecke aufgekeilt und macht daher dieselbe drehende Bewegung wie die Schnecke, während die Schaufel *N* sich um ihre eigene Achse hebt und senkt während einer Umdrehung der Schaufel *M.* Der Eintritt der Auslaugeflüssigkeit ist ebenfalls aus den horizontalen Querschnitten erkenntlich; dieselbe tritt, wie die Pfeile andeuten, durch die mit Sieben geschützten Stutzen m_2 n_2 m_4 n_4 ein. — Das Wasser tritt unter bedeutendem Druck durch die Stutzen m_5 n_5 in die Mischzone A_5 des Diffuseurs *V.* ein und ist in dem von den Abschlusszonen D_4 und D_5 begrenzten Raum diffundirend thätig. Da die Auslaugeflüssigkeit unter Druck stehend weder D_4 noch D_5 zu durchdringen vermag, findet es seinen Weg durch das Sieb in der Abscheidezone C_5 in das Saftrohr und

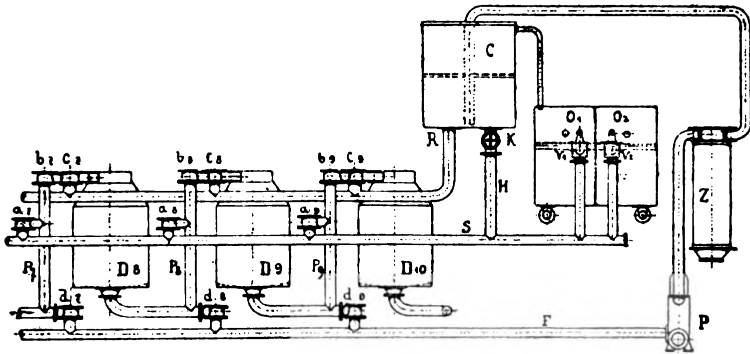
gelangt in der Richtung der Pfeile durch die Stutzen m_4 n_4 in die Mischzone A_4 des Diffuseurs *IV.* Dieser Vorgang wiederholt sich im Diffuseur *IV.* u. s. w. mit dem Unterschied, dass in das Saftrohr zwischen der Abscheidezone C_2 des Diffuseurs *II.* und der Mischzone A_1 des Diffuseurs *I.* das Ventil *Q*, das Saftgefäss *F*, die Pumpe *L* und der Saftanwärmer *H* eingeschaltet sind, mittels derer der heisse Saft in die Mischzone A_1 geleitet wird, entsprechend dem Princip der heissen Diffusion, welche nur eine Anwärmequelle für die ganze Batterie kennt. — Aus der Abscheidezone C_1 des Diffuseurs *I.* läuft der fertige Saft 70 bis 80° warm zur Messpfanne *P.* — Da zum Anwärmen der Schnitte in der Zone A_1 eine grössere Menge Saft erfordert wird als aus dem Diffuseur *II.* durch das Ventil *Q* abgezogen wird, wird die Menge des durch m_1 nach A_1 gelangenden Saftes in der Weise getheilt, dass ein Theil desselben mit den Schnitten sich in der Richtung zum Siebe C_1 bewegt, der zweite Theil aber nach oben steigt und durch den mit einem Sieb geschützten Stutzen *v* in das Gefäss *F* überfällt. Im Gefäss *F* wird der Saft durch entsprechendes Oeffnen der Ventile *Q* und *S* in gleicher Höhe erhalten. Am Ende des letzten Diffuseurs beim Austritt der ausgelaugten Schnitte befindet sich ein lenkbarer Verschlusskegel *G* zur Sicherung der Verschlusszone D_5, d. h. damit von hier aus die zusammengepressten Schnitte durch den Wasserdruck nicht plötzlich herausgetrieben werden. Bei vergleichenden Versuchen gingen in den Saft über:

	Gewöhnliche Diffusion Saftabzug 115,8 Proc.	Hyros-Rak Saftabzug 108,5 Proc.
Zucker	97.6 Proc.	96,6 Proc.
Gesammtstickstoff	46,0 „	54,0 „
Eiweissstickstoff	15,0 „	34,0 „
Kali	79,9 „	77,3 „
Natron	68,0 „	53,0 „
Kalk	6,0 „	39,0 „
Magnesia	54,0 „	64,0 „
Phosphorsäure	66,0 „	62,0 „
Schwefelsäure	84,0 „	73,0 „
Chlor	74,0 „	79,0 „

Die heisse Diffusion nach Melichar-Cerny untersuchte K. Andrlik (Z. Böhmen 28, 1). Bleibt z. B. bei dem Apparate das Ventil *K* (Fig. 12) offen, so geschieht der Abzug des Saftes aus dem Diffuseur D_8 auf das Messgefäss mittels der Pumpe *P*; in diesem Falle ist die Batterie wie bei gewöhnlicher Arbeit verbunden, nämlich das Uebersteigventil b_7 ist geöffnet und ebenso das Zuführungsventil des Circulationsgefässes c_7, hingegen ist das Saturationsventil a_7 geschlossen, das Ventil d_8 offen. Der Saft strömt durch das Uebersteigrohr der ganzen Batterie in den Diffuseur D_8 mit einer Temperatur von etwa 75 bis 80°; die Pumpe saugt aus diesem Diffuseur mindestens die doppelte Saftmenge eines Diffuseurs und wirft sie durch den Vorwärmer *Z* in das Circulationsgefäss *C*; hier wird der auf 90 bis 95° erhitzte Saft getheilt,

und zwar geht die eine Hälfte zurück in demselben Diffuseur von oben durch das Ventil c_7 und die andere durch das Rohr H und das Ventil V_1 auf das Messgefäss O_1. Dieses Absaugen des Saftes aus dem Diffuseur D_8 und seine Anwärmung, also auch ein Abzug, muss beendet sein, wenn

Fig. 12.



der Diffuseur D_9 mit frischen Schnitzeln gefüllt ist. Sobald dies geschehen, wird der Diffuseur D_9 mit heissem Safte aus dem Circulationsgefäss C durch das Rohr S, das Ventil a_9 und das Uebersteigrohr p_9 von unten eingemaischt; das Ventil bei dem Messgefäss V_1 ist natürlich geschlossen. Beim Einmaischen saugt die Pumpe immer noch Saft aus dem Diffuseur D_8 und Saft, welcher zum Einmaischen des Diffuseurs D_9 dient, was so lange geschieht, bis der Saft beim Lufthahn des Diffuseurs D_9 zum Vorschein kommt; in diesem Moment kommt wieder der Diffuseur D_9 in Circulation und gleichzeitig wird wieder daraus abgezogen, sowie vorhin angegeben, indem man nämlich die Ventile b_8, c_8, d_9 und das Ventil V_2 auf das Messgefäss öffnet und c_7 und a_9 schliesst. — Während Naudet (Z. Zucker. 1903, 1015) den Saft aus dem Circulationsdiffuseur von unten direct gleich in den Compensator und von hier erst zur Pumpe und zum Vorwärmer leitet, saugt Cerny den Saft von unten aus dem Circulationsdiffuseur direct in die Pumpe, diese wirft ihn in den Vorwärmer und aus diesem wird erst der heisse Saft in den Compensator, hier Circulationsgefäss genannt, getrieben, um von da oben in den Circulationsdiffuseur und von hier nach beendeter Circulation in das Messgefäss abzufliessen. Der Compensator ist bei Cerny oberhalb der Diffusion und hinter dem Vorwärmer und der Pumpe, bei Naudet in der Höhe der Diffusionsbatterie und zwar vor der Pumpe und dem Vorwärmer aufgestellt. — Im Circulationsdiffuseur wird der Inhalt binnen $5^1/_2$ Minuten auf 80 bis 85° erhitzt. — In derselben Zeit muss die Pumpe etwa den doppelten Saftgehalt eines Diffuseurs liefern. Je mehr Saft die Pumpe zur Stelle schaffen kann, desto besser, desto wärmer wird

der Saft sein. — In Betrieb waren: 15 Diffuseure à 39,86 hl, mit Isolirmasse umhüllt, 3 Vorwärmer, geheizt mit Dampf aus dem II. Körper von 103 bis 104°, Heizfläche à 25 qm, zwei Saftpumpen von zusammen etwa 7 Pf., ein geschlossenes Circulirgefäss als Regulator und zwei Messgefässe.

1. Temperatur des Saftes im Circulirgefäss 92 bis 93°.

Diffuseur	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4
in der Circulation	89,5	82	79	75,5	75	74,5	74,5	74,0	73,5	70	63	40
	3		2		1							
	32		25									
			wird entleert		wird gefüllt.							

Der Saft auf den Messgefässen wies eine Temperatur von 86° auf.

2. Temperatur des Saftes im Circulirgefäss 91 bis 92°.

Diffuseur	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6
in der Circulation	87	80,5	77,5	76,5	76	75	74	73	73	65
	5	4	3	2		1				
	56	53	45	30						
				wird entleert		wird gefüllt.				

Temperatur des Saftes auf den Messgefässen 85°.

3. Temperatur des Saftes im Circulationsgefäss 90 bis 91°.

Diffuseur	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6
in der Circulation	86	78	77	77	76	74	73	70	65	57

Der Saft auf den Messgefässen 84°.

Die beiden ersten Fälle veranschaulichen, wie die Temperatur in der Batterie durch Anwärmung nur eines Diffuseurs mit heissem Safte nicht bloss bis zum 10., sondern auch bis zum 11. Diffuseur erhalten werden kann, und verdient daher die Arbeit unter diesen Bedingungen mit vollem Rechte die Bezeichnung heisse Diffusion. Der dritte Fall weist eher Verhältnisse der normalen Arbeit auf; die Temperatur in der Batterie ist nicht mehr abnormal hoch. — Je nach der Dampfmenge, welche man aus dem II. Körper mit Rücksicht auf die Anlage und den augenblicklichen Dampfverbrauch zur Anwärmung des Diffusionssaftes entnehmen kann, ist auch die Anwärmung auf der Diffusion wechselnd, doch lässt sich dieselbe nach Belieben leicht reguliren. — Durchschnittlich hält Cerny laut Angabe folgende Temperaturen ein: Saft im Circulationsgefäss 88 bis 95°, Gemisch im Diffuseur 75 bis 76°, Saft auf den Messgefässen 85°. — Analysen ergaben z. B.:

Diffusionsversuch bei der Arbeit mit der heissen Diffusion. — Diffusionsbatterie von 15 Gliedern à 39,86 hl. — In 24 Stunden 266 Diffuseure gefüllt. — Angewärmt nach der Methode von Melichar-Cerny 9 bis 10 Gefässe auf 70 bis 82°; Temperatur des Diffuseurs in der Circulation 86 bis 89,5°. Berechneter Abzug 113,1 Proc. auf das Gewicht der Rübe, Temperatur des Diffusionssaftes in den Messgefässen 85 bis 86°.

Zusammensetzung der Proben.

	Schnitzel		Diffusionssaft	Abfallwasser	Uebergegangen sind Proc.		In den ausgelaugten Schnitzeln verblieben Proc.	Im Ganzen	Anmerkung.
	frische	ausgelaugte			in den Diffusionssaft	in das Abfallwasser			
Wirkl. Trockensubstanz	24,40	6,58	16,10[1]	0,17	74,6	0,9	25,6	101,1	Der Einfluss d. s. Diffusion verwendeten Wassers zeigt sich wieder beim Kalk, der Magnesia, Schwefelsäure und dem Chlor, deren Summen nach der Diffusion grösser sind als 100 Proc.
Zucker	16,80	0,30	14,50	0,08	97,6	0,6	1,6	99,8	
Kohlensaure Asche	0,813	0,345	0,350	0,023	48,7	3,6	38,2	90,5	
Reine Asche	0,562	0,212	0,313	—	62,9	—	35,8	98,7	
Gesammtstickstoff	0,199	0,100	0,091	0,002	51,7	—	47,7	99,4	
Stickstoff der Eiweisskörper	0,107	0,096	0,012	—	15,2	—	83,9	99,1	
Invertzucker	0,160	—	0,139	—	98,0	—	—	—	
K_2O	0,218	0,036	0,159	—	82,5	—	15,2	97,7	
Na_2O	0,044	0,018	0,021	—	55,0	—	38,8	93,8	
CaO	0,065	0,085	0,008	—	13,7	—	124,1	137,8	
MgO	0,066	0,031	0,035	—	60,0	—	44,5	104,5	
$(FeAl)_2O_3$	0,049	0,016	0,005	—	11,9	—	29,2	41,1	
P_2O_5	0,085	0,015	0,062	—	82,3	—	16,7	99,0	
SO_3	0,027	0,011	0,017	—	71,1	—	38,4	109,5	
Cl	0,008	0,002	0,0065	—	92,0	—	22,0	114,0	
in HCl unlöslich	0,241	0,120	0,006	—	2,8	—	47,3	50,1	

1) Scheinbare Trockensubstanz.

Mikroorganismen in der Diffusion. H. Claassen (C. Zucker. 1903, 731) führt für seine Ansicht, dass durch die Lebensthätigkeit von Mikroorganismen keine merklichen Mengen Zucker im Betriebe zerstört werden können, folgende Beweise an: 1. Wenn Bakterien Zucker zerstören, so müssen sie eine kräftige Lebensthätigkeit zeigen; eine solche Thätigkeit geht aber nicht ohne auffallende äussere Erscheinungen vor sich. Bildung von Gasen, Invertzucker, Säuren, Schleim u. s. w. sind solche Begleiterscheinungen; wenn man daher nicht wenigstens eine derselben nachweisen kann, so findet auch keine Bakterienthätigkeit statt. Im normalen Betriebe, worunter die übliche Diffusionsarbeit mit Temperaturen von mindestens 70 bis 75° in den höchst beheizten Gefässen und von 40 bis 50° in dem Uebersteiger zwischen dem letzten und vorletzten Gefässe verstanden ist, konnten niemals solche Unregelmässigkeiten nachgewiesen werden. Dass bei abnormen Verhältnissen zuweilen die bekannte Gasentwickelung auftritt und sich sofort in sehr störender Weise bemerkbar macht, ist der beste Beweis dafür, dass eine Lebensthätigkeit der Bakterien niemals unbemerkt bleiben kann. — 2. Die Temperaturen in der Diffusion und die kurze Dauer machen eine merkliche Lebensthätigkeit der meisten Bak-

terien unmöglich, besonders auch des Leuconostoc. Bei der erwähnten Gasentwickelung ist die Lebensthätigkeit der Mikroorganismen nur deshalb eine merkliche, weil durch die Gasentwickelung das Drücken behindert und die Dauer der Diffusion stark verlängert wird. — 3. Die Arbeiten Schöne's (J. 1901, 289), aus welchen eine starke Vermehrung der Mikroorganismen während der Diffusionsarbeit abgeleitet werden könnte, beruhen auf einer fehlerhaften Probenahme und sind daher für die vorliegende Frage ohne Werth. — 4. Die Arbeiten Raschkowitch's (C. Zucker. 1903, 656) zeigen, dass Mikroorganismen sich bei einer normalen Diffusionsarbeit nicht entwickeln.

Die Verarbeitung von Frostrüben ist nach F. Brauer (C. Zucker. 1903, 469) unvortheilhaft. Die Schnitzel wurden daher sofort abgepresst; der abgepresste, äusserst schleimige, übelriechende Saft enthielt 8,4 Proc. Zucker im Durchschnitte und wurde nicht weiter benutzt. Die Schnitzel hatten jetzt einen Trockensubstanzgehalt von 23,11 Proc. Die Trocknung dieser Schnitzel lieferte ein hellbraunes Trockengut von angenehmem Geruch und wies wenig kleine Zusammenballungen auf, während sich vor der Abpressung grosse Klumpen gebildet hatten. Ein Durchschnittsmuster lieferte folgendes Analysenresultat:

4,06	Proc.	Wasser,
5,06	„	Rohproteïn,
0,19	„	Fett,
12,31	„	Asche,
6,88	„	Rohfaser,
53,10	„	Zucker,
18,40	„	stickstofffreie Extractstoffe.

Das Futter wurde gern genommen. — F. Buhre (D. Zucker. 1903, 469) empfiehlt ebenfalls das Trocknen von Frostrüben, aber ohne vorheriges Abpressen.

Fütterungsversuche mit den beim Steffen'schen Verfahren erhaltenen Zuckerschnitzeln von J. Hansen (Landw. Jahrb. 32, 337) ergaben, dass die Zuckerschnitzel eine leicht handliche und leicht vertheilbare Art eines stark zuckerhaltigen Futters bilden. Zuckerschnitzel haben einen höheren Werth als die Diffusionstrockenschnitzel.

Schnitzelpresse mit centrisch gelagerter conischer Pressspindel und Vorrichtungen für eine Vorpressung der Schnitzel. Nach A. W. Mackensen (D. R. P. Nr. 142 449) sind an der Pressspindel oder an dem die Pressspindel umgebenden Siebcylinder conische, wulstartige Vorsprünge angebracht, so dass der Pressraum durch diese in ihn hineinragenden Vorsprünge eine entsprechende Verengung erleidet.

Schnitzelpresse von A. Neumann (D. R. P. Nr. 137 570), — G. Kögler (D. R. P. Nr. 144 030), — Bromberger Maschinenbauanstalt (Oesterr. Zucker. 1903, 421).

Das Sperber'sche Schnitzeltrocknungsverfahren bespricht Köhler (Z. Zucker. 1903, 762). Vier über einander stehende Mulden sind mit heizbarem Doppelmantel versehen. In den Mulden bewegen sich Rührwerke und zwischen den Rührwerken sind Röhrenbündel angebracht, durch welche Dampf hindurchstreicht. Die Schnitzel fallen in die oberste Mulde hinein, werden durch die Rührwerke immer hochgehoben, und durch schneckenförmig angeordnete Schaufeln allmählich weiter transportirt, dieselben fallen dann zwischen den Heizröhren hindurch, gelangen, nachdem sie durch die eine Mulde geschoben sind, in die zweite, dritte und vierte Mulde, wobei sie immer zwischen sich auch bewegenden Heizröhren hindurchfallen. Auf diese Weise werden die Schnitzel auf dem ganzen Wege durch die vier Mulden getrocknet. Die Absaugung der Brüden geschieht mittels Exhaustoren und beruht auf Gegenstrom, entgegengesetzt dem bisherigen Feuertrocknungsverfahren, wo Mitstrom angewendet ist. Also an der Stelle, wo die nassen Schnitzel einfallen, werden die Brüden abgesaugt, während bei den Feuertrocknungsverfahren an der Stelle die Brüden abgesaugt werden, wo die trockenen Schnitzel den Apparat verlassen. — Eine Vorbedingung für die ganze Schnitzeltrocknung nach Sperber ist die, dass die Schnitzel, nachdem sie die Schnitzelpresse passirt haben, nochmals zerkleinert werden, damit Verstopfungen zwischen den einzelnen Röhrenbündeln nicht eintreten und damit vor allen Dingen eine grössere Verdunstungs- und Verdampfungsfläche erzeugt wird. Diese Zerkleinerung geschieht in betriebssicherer Weise mittels Fleischhackmaschinen. Man erhält hierbei ein vollständig gleichmässiges Product, welches feingeschnittenem Häcksel ähnelt. Die Heizung geschieht in der Weise, dass die Doppelböden der Mulden mit Retourdampf, dem Rückdampf der Maschine, geheizt werden, während die Röhrenbündel mit directem Dampf, der auf 4 Atm. gedrosselt wird, wenn er höher vorhanden ist, gespeist werden. — Die Apparate sind theurer als eine Feuertrocknung; die Feuertrocknungsapparate, insbesondere die Büttner- und Meier'schen Apparate, können mehr leisten, als das bis jetzt bei dem Dampftrocknungsofen der Fall ist; dagegen spricht bei den Sperber-Apparaten die ganz vorzügliche Beschaffenheit der Trockenschnitzel mit.

Verdaulichkeit getrockneter Rübenschnitzel. Versuche von O. Kellner (D. landw. Presse 1903, 519) hatten den Zweck, festzustellen, wie sich die Verdaulichkeit der nach dem Sperber'schen Dampftrocknungsverfahren hergestellten Trockenschnitzel gegenüber derjenigen der mit Feuergasen getrockneten Schnitzeln verhalte. Die Schnitzel entstammten der Zuckerfabrik Löbau, welche über die Apparate von Büttner-Meyer und Sperber verfügt und die nassen Schnitzel aus einer und derselben Diffusionsbatterie zum Theil nach dem einen, zum Theil nach dem anderen Verfahren trocknet. Aus der Menge und der direct ermittelten Zusammensetzung des Futters und des Kothes berechnet sich, dass von den Einzelbestandtheilen in Procenten verdaut worden waren:

	Büttner-Meyer		Sperber	
Trockensubstanz	72,2 Proc.		74,9 Proc.	
Organische Substanz	74,2		76,8	
Rohproteïn	54,7		49,6	
Rohfett	—		—	
Rohfaser	64,4	79,2	70,7	82,4
Stickstofffr. Extractstoffe	83,6		85,8	

Getrocknete Diffusionsschnitte untersuchte A. Stift (Oesterr. Zucker. 1903, 349); auf 100 Th. sandfreie Trockensubstanz:

	Nasse Diffusionsschnitte			Getrocknete Diffusionsschnitte		
Wasser	85,06	—		4,19	—	
Eiweiss	1,28	8,60	9,27	8,63	9,01	9,27
Nichteiweissartige Stickstoffsubstanzen	0,10	0,67		0,25	0,26	
Fett	0,05	0,33		0,84	0,88	
Stickstofffreie Extractivstoffe	9,51	63,91		62,42	65,16	
Rohfaser	3,42	22,99		20,19	21,08	
Reinasche	0,25	3,50		3,46	3,61	
Sand	0,06	—		0,02	—	

Melassetrockenschnitzel hatte folgende proc. Zusammensetzung:

Wasser	11,86
Eiweissartige Verbindungen	4,84
Amidosäure	5,41
Fett (Aetherextract)	0,31
Rohrzucker	27,20
Andere stickstofffreie Extractivstoffe	34,09
Rohfaser	9,78
Reinasche	6,49
Sand	0,02
Verdauliche Stickstoffsubstanz	63,9

Haltbarkeitsversuche mit getrockneten Rübenschnitzeln ergaben nach Herzfeld (Z. Zucker. 1903, 1031), dass zuckerhaltige Schnitzel in feuchter Luft Zersetzung zeigten.

Saftreinigung. Das Verfahren zum Reinigen des rauchhaltigen Kohlensäuregases aus Kalköfen mit directer Steinkohlenfeuerung für Zuckerfabriken von B. Althoff (D. R. P. Nr. 135 677) besteht darin, dass das bekannte Verfahren, Feuergase durch Hindurchleiten durch eine zweite Feuerstelle von Rauch zu befreien, auf die rauchhaltigen, viel Kohlensäure führenden Feuergase angewendet wird, welche einem Kalkofen entströmen, der mit einem Gemisch oder mit Schichten von Kalkstein und Steinkohle beschickt ist, indem das Feuergas oder die rauchhaltige Kohlensäure durch einen mit Koks oder Kalk gefüllten, in Glut befindlichen Schachtofen geleitet wird.

Das Gasvertheilungsrohr für Saturationsapparate von F. W. Richter (D. R. P. Nr. 137 694) ist mit Schlitzen versehen, welche leicht gereinigt werden können.

Die Reinigung des Saftes in Rohzuckerfabriken verfolgte Stutzer (Z. Zucker 1903, 736). Der Rohsaft wurde mit 2 Proc.

Kalk der Trockenscheidung unterworfen und die Schlammproben der I. und II. Saturation gesammelt und vom ersten Schlamm wöchentliche Untersuchungen ausgeführt und vom II. Schlamm eine Durchschnittsprobe untersucht. Der erste Schlamm ergab:

Woche:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Schwefelsäure	0,30	0,26	0,33	0,31	0,29	0,31	0,34	0,28
Phosphorsäure	0,98	0,84	1,11	0,81	1,03	0,91	0,84	0,94
Kieselsäure	0,53	0,58	0,70	0,54	0,59	0,71	0,70	0,64
Thonerde u. Eisenoxyd	2,70	2,40	2,92	3,14	2,52	2,55	2,45	2,63
Calciumoxyd	20,59	23,24	22,45	21,52	22,59	23,64	24,62	23,88
Magnesiumoxyd	0,69	0,62	0,73	0,67	0,66	0,70	0,72	0,68
Kaliumoxyd	0,32	0,34	0,29	0,33	0,28	0,31	0,28	0,33
Wasser	44,30	41,19	40,86	41,70	40,86	39,27	38,48	39,02
Glühverlust	30,30	31,49	31,56	31,56	31,74	32,24	31,82	32,28
N	0,194	0,172	0,173	0,194	0,201	0,169	0,025	0,192

In der Trockensubstanz des Schlammes sind:

Woche:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Schwefelsäure	0,54	0,45	0,55	0,53	0,50	0,51	0,55	0,46
Phosphorsäure	1,77	1,43	1,88	1,40	1,73	1,50	1,36	1,53
Kieselsäure	0,95	0,98	1,19	0,93	0,99	1,16	1,14	1,05
Thonerde u. Eisenoxyd	4,84	4,08	4,95	5,39	4,25	4,20	3,98	4,31
Calciumoxyd	36,97	39,51	37,97	36,91	38,21	38,92	40,02	39,17
Magnesiumoxyd	1,25	1,06	1,23	1,15	1,11	1,15	1,18	1,11
Kaliumoxyd	0,58	0,58	0,49	0,57	0,47	0,51	0,46	0,54
Stickstoff	0,349	0,292	0,293	0,333	0,340	0,278	0,334	0,312

Der zweite Schlamm hatte in der

	Originalsubstanz:	Trockensubstanz:
Schweflige Säure	4,11 Proc.	6,38 Proc.
Phosphorsäure	0,54	0,85
Kieselsäure	0,28	0,43
Eisenoxyd und Thonerde	1,70	2,64
Calciumoxyd	27,38	42,52
Magnesiumoxyd	0,33	0,51
Kaliumoxyd	0,50	0,77
Glühverlust	29,31	45,52
Stickstoff	0,087	0,136
Wasser	35,60	

Die Säfte hatten die proc. Zusammensetzung:

	Trockensubstanz	Zucker	Asche	Orig.-Substanz	Stickstoff	CaO	Quot.
1. Saturation	14,03	13,19	0,48	0,96	0,073	0,094	90,2
Dünnsaft	14,47	13,34	0,32	0,81	0,078	0,026	92,2
Dicksaft	57,8	53,7	1,385	2,715	0,272	0,033	92,9

Das erste Product hatte:

95,6 Proc. Zucker,
1,06 „ Asche,
0,182 „ Stickstoff.

Die Asche bestand aus:

In Salzsäure unlöslichen Theilen . .	1,42 Proc.
Chlor	2,50 „
Schwefelsäure	5,01 „
Eisenoxyd und Thonerde	1,95 „
Calciumoxyd	4,88 „
Magnesiumoxyd	1,41 „
Kaliumoxyd	83,33 „
	100,50 Proc.

Der Ablauf des ersten Products ergab:

9,7 Proc. Wasser,
63,4 „ Zucker,
11,28 „ Asche,
15,60 „ Organ. Substanz und
1,487 „ Stickstoff.

Die Asche des Ablaufs bestand aus:

Kohlensäure	2,79 Proc.
In Salzsäure unlöslichen Theilen . .	—
Chlor	2,12 „
Schwefelsäure	5,68 „
Kieselsäure	0,76 „
Eisenoxyd und Thonerde	0,68 „
Calciumoxyd	3,55 „
Magnesiumoxyd	0,09 „
Kaliumoxyd	79,44 „
Natriumoxyd	4,48 „
	99,59 Proc.

Eine Zusammenstellung der Untersuchungen ergibt dieses Bild:

	Rübe	Ausgelaugte Schnitzel	Ablaufwasser	Rohsaft	1. Saturation	Dünnsaft	Dicksaft	Vacuum-Füllmasse
Proc. Trockensubstanz	23,04	7,09	—	15,26	14,63	14,47	57,8	92,42
„ Zucker . . .	15,16	0,60	0,06	13,71	13,19	13,34	53,7	82,55
„ Asche . . .	0,58	0,31	—	0,39	0,48	0,320	1,385	3,51
„ Organ. Substanz	7,30	6,18	—	1,16	0,96	0,810	2,715	6,36
„ Stickstoff . .	0,169	0,102	0,017	0,089	0,073	0,078	0,272	—
„ Kalk	—	—	—	—	0,094	0,026	0,033	0,050
Quotient	65,8	8,5	—	89,8	90,2	92,2	92,9	93,0
In der Trockensubstanz:								
Proc. Zucker . . .	65,8	8,46		89,84	90,16	92,19	92,9	89,32
„ Asche . . .	2,52	4,37		2,56	3,28	2,21	2,40	3,80
„ Organ. Substanz	31,68	87,17		7,60	6,56	5,60	4,70	6,88
„ Stickstoff . .	0,734	1,439		0,583	0,499	0,539	0,471	—
In 100 Zucker:								
Proc. Asche . . .	3,83	51,67		2,84	3,64	3,02	2,58	2,97
„ Organ. Substanz	48,15	1030,00		8,46	7,28	6,07	5,06	4,54
„ Stickstoff . .	1,11	17,0		0,649	0,553	0,585	0,507	0,673

100 Z. im Rohsaft enthalten:

2,84 Proc. Asche 8,46 Proc. Organische Substanz 0,649 N.

100 Z. im Dicksaft dahingegen:

2,58 Proc. Asche 5,06 Proc. Organische Substanz 0,142 N.

Mithin sind entfernt vom Rohsaft bis Dicksaft auf 100 Z. berechnet:

0,26 Proc. Asche 3,40 Proc. Organische Substanz 0,507 N.

Und von 100 Zucker der Rübe bis zum Dicksaft:

1,25 Proc. Asche 43,09 Proc. Organische Substanz 0,603 N.

In der letzten Woche wurden entfernt:

1,24 Proc. Asche 44,88 Proc. Organische Substanz 0,71 N.

von 100 Zucker in der Rübe bis zum Dicksaft. — Diese Untersuchungen zeigen, dass man durch die Diffusion, Scheidung, Saturation und Verkochung vor Allem organische Stoffe ausscheidet, anorganische nur in sehr geringen Mengen. — Die neuesten Verfahren der Saftreinigung: das Lehmkuhl'sche, Berkefeld'sche und Wagner'sche beruhen alle auf dem gleichen Princip der Eiweissausscheidung durch Säuren bez. saures Salz. Alle diese Zusätze der Eiweissausscheidung sind höchst überflüssig, denn, wenn man den Rohsaft bis 100° erwärmt, erreicht man genau dasselbe. — Stutzer erhitzte Rohsaft bis 100°, setzte 5 g geglühte und ausgewaschene Kieselguhr hinzu und erhielt 0,52 g Niederschlag; der gleiche Saft (100 g) wurde bei 85° mit 0,1 Proc. $Al_2(SO_4)_3$ versetzt und genau wie beim ersten Versuch behandelt; man erhielt 0,53 g Niederschlag; 100 g dieses Saftes bei 85° mit 0,5 cc einer 10proc. P_2O_5 Lösung ergab 0,54 g Niederschlag und ein Zusatz von 2 cc gesättigter wässeriger schwefligsaurer Lösung lieferte 0,53 g Niederschlag. — Die Abweichungen sind so minimal (im höchsten Falle 0,02 g), dass bei einem guten Anwärmen des Rohsaftes das Eiweiss schon vollständig ausfällt ohne jeden Zusatz.

J. N. Lehmkuhl (C. Zucker. 1903, 932 u. 1078) vertheidigt die Anwendung von Aluminiumsulfat zur Eiweissfällung, — A. Berkefeld (das. S. 932) die von Schwefligsäure, welche aber J. Wolfram (D. Zucker. 1903, 899) verwirft.

Die Einwirkung des Kalkes auf die Stickstoffverbindungen der Rübensäfte besprach E. Sellier auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Nach den Versuchen enthielten z. B. 100 cc Diffusionssaft:

Zucker	13,420 g
Gesammtstickstoff	0,098
Gesammt-Eiweiss-Stickstoff	0,017
Durch Hitze allein nicht coagulirbarer Eiweissstickstoff	0,011
Durch Hitze allein coagulirbarer Eiweissstickstoff	0,005
In Ammoniak überführbarer Stickstoff	0,014

Rübensaft, erhalten durch Zerreiben und Pressen:

Zucker	19,22 g
Gesammtstickstoff	0,190
Gesammt-Eiweiss-Stickstoff	0,064
Durch Hitze allein nicht coagulirbarer Eiweissstickstoff	0,008
In Ammoniak überführbarer Stickstoff	0,024
Ammoniakstickstoff	0,003

Mit 2 g Kalk behandelt enthielt der Destillationsrückstand 0,134 g Gesammtstickstoff und 0,018 g Albuminstickstoff, das Destillat 0,023 g Ammoniakstickstoff. Aus allen Versuchen wird geschlossen, dass unter den in der Zuckerindustrie angewendeten Bedingungen der Erwärmung und Alkalität die Ammoniakentwickelung der Säfte nur ausschliesslich von der Verseifung der Säureamide durch die Alkalien herrührt; die anderen stickstoffhaltigen Körper erleiden auch gewisse Zersetzungen, aber diese gehen niemals bis zur vollständigen Verseifung, d. h. bis zur Ammoniakbildung.

Anwendung des Kalkes in der Zuckerindustrie. Nach A. Aulard (Z. Zucker. 1903, 1027) setzen sich die pectinsauren Stoffe langsamer in unlöslichen pectinsauren Kalk um, als man annimmt. Die bei 15 bis 20° beginnende Umsetzung setzt sich beim Erwärmen fort, so lange man eine gewisse Temperatur nicht überschreitet. Nebenher geht die Coagulirung und Zersetzung der pflanzlichen Eiweissstoffe in Gegenwart des Kalkes und unter dem Einfluss einer während der verschiedenen Phasen der Fabrikation steigenden Temperatur (bei der ersten Saturation von 70 bis 75°, bei der zweiten von 90 bis 95°, beim Kochen im ersten Verdampfkörper bei 105 bis 110°) vor sich. Nachdem der Diffusionssaft 15 bis 18° erlangt hat, wird Kalkmilch von 32 bis 34° B. in eine der drei mit Rührwerk versehenen Scheidepfannen von 90 hl Fassungsraum zugegeben. Die Menge der Kalkmilch richtet sich nach dem spec. Gewicht des Saftes und je nach der Reife der Rübe; aber dieselbe ist immer zu Anfang und Ende der Betriebszeit grösser als in der Mitte, wo sie 16 bis 18 g im Liter beträgt. Man prüft dabei eine Probe durch Titration mit Phenolphtaleïn als Indicator. Der Saft wird in der Kälte langsam eine Stunde lang gerührt, dann mittels einer Pumpe in einen Vorwärmer mit 120 qm Heizfläche gebracht, der von Dämpfen aus dem vierten Körper geheizt wird. Der Saft verbleibt in diesem Vorwärmer bis zur Höchsttemperatur von 56° ungefähr 40 Minuten lang. Der Saft durchfliesst dann langsam (20 Minuten) 5 Rillieux-Anwärm-Apparate mit 4maliger Circulation (100 qm Heizfläche), welche die Safttemperatur auf 70 bis höchstens 75° bringen. Man rührt also den in der Kälte gekalkten Saft eine Stunde lang, erwärmt ihn dann langsam und schrittweise eine weitere Stunde. Der vor der Saturation in grossem Ueberschusse vorhandene Kalk hat Zeit genug, langsam auf die im Diffusionssafte aufgelösten Proteïn- und Albuminsubstanzen zu wirken. Er veranlasst die Zersetzung der organischsauren Kali- und Natronverbindungen und bildet mit ihnen unlösliche Verbindungen. Ausserdem finden viele andere Umsetzungen während der langen Berührung des

Kalkes mit dem Diffusionssafte und dem alkalischen Safte in seinen verschiedenen Concentrationsgraden statt. Bis zu 18 bis 20° B. nimmt seine Einwirkung auf die Farbstoffe sichtbar und gleichmässig zu. Bei 65° ungefähr gehen die saturirten Säfte, bevor sie wie bei der zweiten Saturation schäumen, über Kroog'sche Filterpressen, von wo sie in drei Rührwerke von je 90 hl Fassung gelangen. Hier wird ihnen je nach Qualität, die durch eine alle drei Stunden gemachte Durchschnittsanalyse bestimmt wird, noch 5 bis 8 g Kalk auf ein Liter zugegeben, eine Menge, welche immer genau mittels vorheriger Titration bestimmt wird. — Auf dieser Stufe der Verarbeitung beträgt die Dauer der Berührung des Kalkes mit dem Safte eine Stunde. Das Entweichen von Ammoniak ist noch sehr stark. Eine Pumpe bringt die gekalkten Säfte nach der zweiten Saturation, nachdem sie vorher 3 Anwärmer (60 qm) durchflossen haben, welche die Temperatur des Saftes auf 90 bis 95° bringen. — Aulard meint, dass, wenn eine dritte Saturation empfehlenswerth ist, sie es nur für die Fabrikanten ist, welche die erste und zweite Saturation nicht genügend handhaben. Ja bei der gegenwärtigen Reinheit der Rübe ist eine zweite Saturation bei einer Fabrikationsdauer von 2 bis 3 Monaten ganz unnöthig. Bei Beginn der Arbeit ist sie indess bei den nicht ganz ausgereiften Rüben ebenso unerlässlich wie am Ende, wenn die Rüben vom ersten Frost befallen sind. Ausser diesen beiden Perioden aber genügt eine einmalige Saturation, wenn man dem Kalk genügend Zeit lässt, auf die kalten Säfte einwirken zu können, und wenn man den Saft langsam vor der Saturation auf 70 bis 75° erwärmt und die Saturation selbst nicht unter 0,6 g CaO im Liter treibt. Ein solcher Saft ist bis zum Maximum der Reinigungsfähigkeit des Kalkes geklärt. Er ist hell, sehr klar und kann gleich in den ersten Körper des Vierkörperapparates geschickt werden, wo er gekocht wird und wo die stärkste Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Stoffe stattfindet. Im dritten Körper wird der stark alkalische Saft abgelassen und mit schwefliger Säure neutralisirt, dann filtrirt. Der Dicksaft von 18 bis 20° B. ist strohgelb, sehr klar, hell und rein.

Saturation im Grossbetriebe bespricht K. Andrlik (Z. Zucker. 1903, 928). Die Menge des durch die Saturation entfernten Nichtzuckers ist verschieden und richtet sich nach der Zusammensetzung des Rohsaftes. In Folge dessen kann allgemein von einer bestimmten Saturationswirkung nicht gesprochen werden, sondern immer nur von Fall zu Fall. Von organischen Substanzen wurden 32 bis 57 Proc., wirkliche Asche 70 bis 34 Proc., Gesammtstickstoff 30,2 bis 40,6 Proc. entfernt. — Der Nichtzucker des Rohsaftes lässt sich in einen ausscheidbaren und einen nicht entfernbaren, daher für die Reinigung schädlichen Nichtzucker eintheilen. In der Bestimmung des schädlichen Nichtzuckers, welche sich durch die Ermittelung der sog. schädlichen Asche und des schädlichen Stickstoffes durchführen lässt, hat man ein Mittel in der Hand, sich über die Saturationswirkung im vorhinein zu informiren. — Durch directe Versuche wurde die Unveränderlichkeit der schäd-

lichen Asche und des schädlichen Stickstoffes nachgewiesen. Auf Grund der bis jetzt durchgeführten Aschenanalysen von Diffusionssäften und Füllmassen (gegen 30) wurde gefunden, dass die Menge der schädlichen Asche der Diffusionssäfte durchschnittlich 57,3 Proc. beträgt und die Menge der wirklichen Asche des Diffusionssaftes durchschnittlich 1,49mal höher ist als diejenige der schädlichen Asche. Dieses Verhältniss ist aber nicht constant. Die schädliche Asche der Dicksäfte und Füllmassen ist in normalen Fällen zu der wirklichen Asche in einem constanteren Verhältnisse; letztere ist durchschnittlich 1,043mal höher als erstere. Nur bei invertzuckerreichen Rüben ist dieses Verhältniss in Folge von Kalkanhäufung höher. Es ist möglich, aus der kohlensauren Asche des Rohsaftes annähernd die wirkliche Asche des saturirten Saftes zu berechnen. Vom Gesammtstickstoff wird der, durch Analyse als eliminirbar bekannte Stickstoff durch die Saturation auch wirklich entfernt. Dieser Stickstoff besteht aus Eiweiss und Amidstickstoff. Der Eiweissstickstoff des Rohsaftes beträgt nur 13,1 bis 16,3, durchschnittlich 14,7 Proc. des Gesammtstickstoffes, und wird zu 93 Proc. durch die Saturation entfernt und im Saturationsschlamm aufgefangen. Der Ammoniak- und Amidstickstoff bildet 17 bis 27 Proc., durchschnittlich 20,2 Proc. des Gesammtstickstoffes des Rohsaftes, bei stickstoffreicheren mehr als bei stickstoffärmeren Rohsäften; derselbe wird bei der Saturation freigemacht und durch Verdampfung der Säfte je nach dem Concentrationsgrade mit 84 bis 95 Proc. verjagt. Andere Stickstoffformen konnten bis jetzt bei der Saturation nicht als entfernt gefunden werden, wenigstens nicht in nennenswerther Menge. — Im Safte nach der Saturation verbleiben durchschnittlich 65,2 Proc. oder rund $^2/_3$ an unveränderlichem und daher für die weitere Reinigung schädlichen Stickstoffe. Dieser schädliche Stickstoff besteht der Hauptsache nach aus Aminosäuren und Betaïn und ist also ein Maass für die Menge der organischen Substanzen in den saturirten Säften. Es wurde gefunden, dass auf 1 Th. schädlichen Stickstoffes 11,3 bis 12,6, durchschnittlich 11,9 Th. organischer Substanzen entfallen; man kann daher diese letzteren aus dem schädlichen Stickstoffe annähernd durch Multiplication mit 11,9 berechnen. Die Kenntniss der schädlichen Asche und des schädlichen Stickstoffes im Rohsafte ermöglicht mit einer etwa 0,5 Proc. betragenden Genauigkeit den Quotienten des saturirten Saftes zu berechnen und liefert ein ungefähres Bild von der erzielbaren Saturationswirkung.

Schlechtes Saturiren wird nach Steffens (D. Zucker. 1903, 1969) durch Kohlenoxyd haltige Kalkofengase veranlasst; er empfiehlt durch Gasanalyse[1]) auf überschüssigen Sauerstoff zu prüfen.

Entfärben von Zuckersäften. Nach H. Karlik (Oesterr. Pat. v. 10. Febr. 1903) geschieht mit dem als Farbe bekannten Saturationsschlamm, welcher unter Ausschluss von Luft verkohlt und nach Fertig-

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 5. Aufl., S. 34 u. 153.

stellung auch noch mit Wasser ausgelaugt wird, das Entfärben von Zucker- sowie anderer Auflösungen in der Weise, dass in die warme Lösung das Entfärbungspulver eingetragen und unter ununterbrochenem Mischen die Entfärbung während beispielsweise 10 bis 30 Minuten bewirkt wird, wonach man die entfärbte Flüssigkeit filtrirt und dieselbe von den Hydraten alkalischer Erden durch Saturation mit Kohlenoxyd oder ähnlichem befreit.

Die Löslichkeit von schwefligsaurem Calcium in alkalischen Zuckerlösungen untersuchte W. Geese (C. Zucker. 1903, 1057). Darnach bildet sich beim Saturiren mit Schwefligsäure in alkalischen Zuckerlösungen ein lösliches basisches Salz. Das Maximum der gelösten schwefligen Säure in Form dieses Salzes ($CaO/xCaSO_3$) ist erreicht, wenn die Alkalität um 30 bis 40 Proc. abgenommen hat. Ist diese Grenze überschritten, so fällt das gelöste schwefligsaure Calcium rasch aus. Je grösser die Menge des vorhandenen Niederschlages, d. h. je höher die Anfangsalkalität war, um so vollkommener. — Hat man die Saturation bei niedriger Temperatur vorgenommen, so ist es unbedingt erforderlich, den saturirten Saft vor der Filtration und nicht nach derselben auf höhere Temperatur zu erhitzen, weil der vorhandene Niederschlag das Ausfällen des gelösten Calciumsulfits unterstützt. — Die continuirliche Saturation verhält sich wie eine Saturation mit erniedrigter Anfangsalkalität. Eine ideale continuirliche Saturation wird bei den jeweiligen Temperaturen auch die höchsten Lösungsziffern zeigen. Das Lösungsvermögen der Zuckerlösungen für schwefligsaures Calcium ist in Bezug auf den praktischen Arbeitsgang einer Zuckerfabrik abhängig von Concentration, Temperatur, Anfangsalkalität, Endalkalität und Zeit. Das Lösungsvermögen fällt mit steigender Temperatur und Concentration. Die höhere Anfangsalkalität und niedere Endalkalität begünstigen mit der Dauer der Zeit das Erreichen der Grenzwerthe.

Das Schwefeln der Säfte bespricht P. Wendeler (D. Zucker. 1903, 1442). Darnach ist die absolute reinigende Wirkung der Dünnsaft-Schwefelei äusserst gering, sie ist fast nur auf ein Ausfällen von Kalk beschränkt. Relativ betrachtet findet man, dass die SO_2 einen geringeren reinigenden Erfolg hat als die an ihrer Stelle angewendete Kohlensäure, doch haben die geschwefelten Dünnsäfte solche Eigenschaften erhalten, dass sie bei der folgenden Verarbeitung zur Füllmasse diesen Fehler wieder ausgleichen, d. h. für den Füllmasse-Quotienten ist es gleichgültig, ob die Dünnsäfte mit SO_2 oder mit CO_2 bis zu der erforderlichen Endalkalität saturirt wurden. Da diese nachträgliche, etwas kräftigere Reinigung der geschwefelten Säfte jedoch nur auf Kosten der Leistungsfähigkeit der Verdampfapparate vor sich gehen kann, wird von Fall zu Fall zu entscheiden sein, ob die Vortheile der Schwefelei, die sich im Wesentlichen in ihrer entfärbenden Kraft äussern, diesen Nachtheil auszugleichen vermögen. — Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass die SO_2 unter gewissen, in einer späteren Arbeit näher zu bestim-

menden Bedingungen innerhalb so enger Grenzen, dass sie für die Praxis ziemlich bedeutungslos sind, günstig auf den Aschengehalt der zu erzielenden Producte einwirken kann. — Die Bildung von Kalk-Alkali-Verbindungen, welche sich in concentrirten Zuckerlösungen auszuscheiden vermögen, ist, obwohl in einem Falle besonders deutlich nur für den SO_2-Saft, bei Anwendung beider Arbeitsmethoden (mit und ohne SO_2) beobachtet worden. Die Wirkung der schwefligen Säure auf Säfte, die von angefaulten Rüben herrühren, ist zweifellos eine verhältnissmässig etwas günstigere. Doch ist es wegen der bei der Verarbeitung solcher Rüben auftretenden Zucker- bez. Polarisationsverluste offenbar schwierig, diesen besseren Erfolg zahlenmässig einwandsfrei festzustellen. Es ist nicht zu verkennen, dass die schweflige Säure bis zu einem gewissen Grade dieser Zuckerzersetzung entgegenwirkt. — Nach weiteren Versuchen ist die Wirkung der Schwefelei auf den Gesammtstickstoff nur gering.

Saftreinigung. Nach Harm (Z. Zucker. 1903, 750) werden die Säfte über körnige Silicate filtrirt. Herzfeld (das. S. 756) bemerkt dazu, das Verfahren sei werthlos. — A. Rümpler (D. Zucker. 1903, 1624) lobt es.

Sulfocarbonatation nennt Weisberg (Sucr. ind. 62, 326) das Verfahren der Schwefelung, Kalkzugabe, Anwärmung, zweite Saturation und Aufkochung alle im nämlichen Gefässe und unter Controle der Alkalitäten u. s. w.

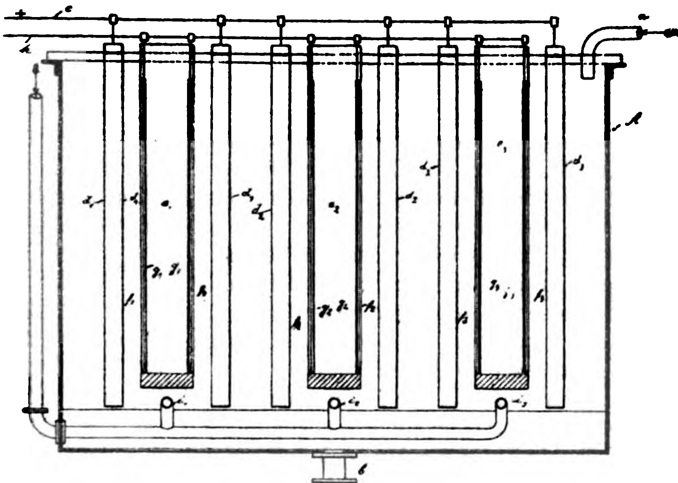
Zur Gewinnung des Zuckers aus dem Saturations- und Scheideschlamm wird nach C. Steffen (Oesterr. Pat.) der Schlamm mit Wasser in der bekannten Weise zur Absüssung gebracht. Der Ablauf von der Filterpresse während des Absüssens gelangt zur selbständigen Ableitung von dem Augenblicke an, wo die Reinheit desselben unter die Reinheit der Scheidesäfte sinkt. Die Absüssung wird, unbekümmert um die Concentration und Reinheit der erzeugten Absüsswässer mit grossen Hilfsmengen von Wasser bis zur vollständigen Erschöpfung des Schlammes an Zucker ausgeführt. Hierauf wird das erhaltene Absüsswasser in Röhrenkühlern oder in den bekannten Fällapparaten des Ausscheidungsverfahrens mittels kalten Wassers (kaltes Nutzwasser der Fabrik) möglichst abgekühlt. Diese abgekühlten Absüsswässer werden der Zuckerausfällung mittels Kalk nach dem bekannten Ausfällverfahren von Zuckerkalk unterworfen und zwar mit solchen Mengen Kalk im Ueberschuss, dass der ganze Zucker zur Ausfällung gelangt, worauf der in der Flüssigkeit suspendirte Zuckerkalkschlamm in Filterpressen von seiner Mutterlauge unter möglichst hohem Drucke abfiltrirt wird. Man erhält, ohne den Zuckergehalt waschen zu müssen, ein sehr reines Saccharat, welches, mit Rohsaft oder dünnem Saft aufgemaischt, als Zuckerkalkmilch zur Scheidung des Rohsaftes benutzt werden kann. (Oesterr. Zucker. 1903, 70.)

Zur Saftreinigung empfiehlt E. Rembert (Bull. Assoc. 1903, 747) Baryumaluminat mit nachfolgender Elektrolyse (vgl. Oesterr.

Zucker. 1903, 325). Der abfiltrirte Saft von der II. Saturation wurde z. B. mit Baryumaluminat versetzt und unter fortwährendem Umrühren auf 95° aufgewärmt. Die abgegossene Flüssigkeit wurde im Elektrolyseur durch 15 Minuten elektrolysirt. Es bildete sich ein voluminöser Niederschlag, welcher sich rasch zu Boden setzte; dabei wurde auch eine Gasentwickelung beobachtet. Nach Beendigung der Operation wurde filtrirt und ging die Filtration immer sehr leicht von statten. Die Stromstärke entsprach 2 Pf. für 1000 hl Saft in 24 Stunden, die Spannung betrug 1,5 Volts, so dass unter diesen Bedingungen der elektrolytische Strom allein für eine grössere Reinigung nicht genügt hätte. Durch Vergleichsversuche mit einfacher Elektrolyse und Elektrolyse unter Anwendung des Baryumaluminats wurde dies bewiesen. Für den grossen Betrieb empfiehlt Rembert Zinkelektroden von 1 qm Fläche für jeden Hektoliter Inhalt des Elektrolyseurs.

Elektrolytische Saftreinigung. Nach A. Kollrepp und A. Wohl (D. R. P. Nr. 136 670) dient als Elektrolysirgefäss der Kasten A (Fig. 13 bis 15) mit oberem Zulauf a und unterem Ablauf b für den mit Bleisaccharat versetzten Saft. Darauf liegt isolirt gegen den

Fig. 13.



Kasten eine feste Metallschiene c, an welcher die positiven Kohlenelektroden d_1 d_1 d_2 d_2 u. s. w. leitend befestigt sind; diese sind aus Platten passender Grösse und unter Aussparung von Zwischenräumen zusammengesetzt, um die Bewegung der Flüssigkeit zu erleichtern. Je zwei gleichbenannte Kohlenelektroden und die dazwischen liegende Diaphragmenzelle e arbeiten zusammen, so dass nur die einander zugekehrten Seiten beider Kohlenplatten d_1 u. s. w. als Elektrodenflächen zur Wirkung kommen. Der Abstand zwischen den inneren Flächen dieser Kohlen-

platten und den zugehörigen Diaphragmenflächen wird so klein gewählt, als es mit der gleichmässigen Durchmischung der Flüssigkeit vereinbar ist. Die Entfernung der äusseren Flächen der Kohlenplatten von einander, z. B. von d_1 und d_2, kann beliebig angeordnet werden; dadurch lässt sich das Verhältniss des elektrolysirten Flüssigkeitsvolumens zur Elektrodenfläche, also die Zeitdauer für die Elektrolyse einer Charge, wechseln. Die Diaphragmenzellen e_1 e_2 u. s. w. haben Seitenwände aus nicht leitendem Material, auf denen die Pergamentpapierbogen f_1 f_1 f_2 f_2 aufgespannt sind. An der Innenseite jedes Pergamentbogens stehen je eine siebartig durchlöcherte Eisenplatte g_1 g_1 g_2 g_2 als negative Stromelektroden, welche alle leitend mit der Schiene h verbunden sind. Unterhalb der Diaphragmenzellen münden die Luftzuführungsrohre i_1 i_2 u. s. w. Die Kohlenplatten tauchen etwas tiefer ein als die Diaphragmenzellen, um zu bewirken, dass die zur Mischung zugeführte Luft hauptsächlich zwischen Kohlenplatten und Pergamentfläche emporsteigt. Die Entleerung und Füllung der Diaphragmenzellen erfolgt durch von oben eintauchende Heberohre. — Es wird z. B. Rübendiffusionssaft mit etwa 0,3 Proc. Kalk und Kohlensäure oder auch einem schwachsauren, fällend wirkenden Mittel versetzt und nach Zusatz von kohlensaurem Kalk oder einem anderen Filtrationsmittel durch die Presse geschickt. Die Vor-

Fig. 14.

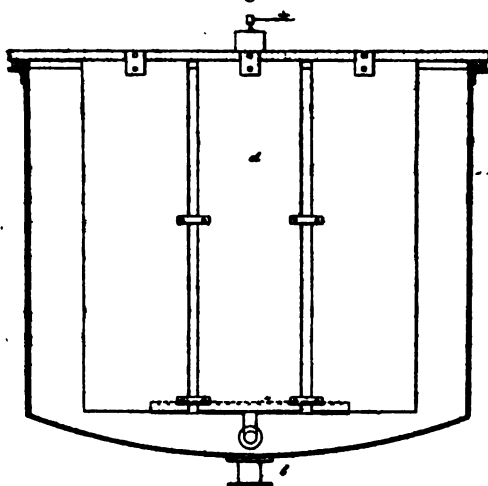
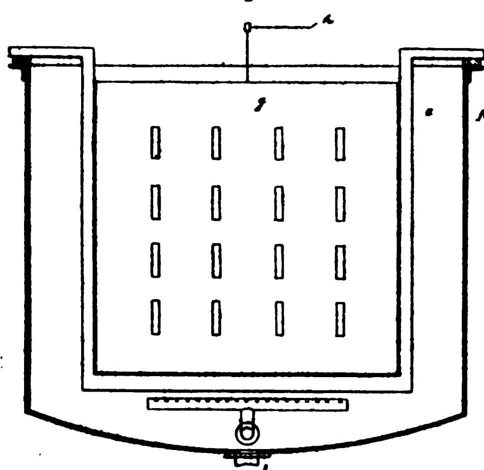


Fig. 15.



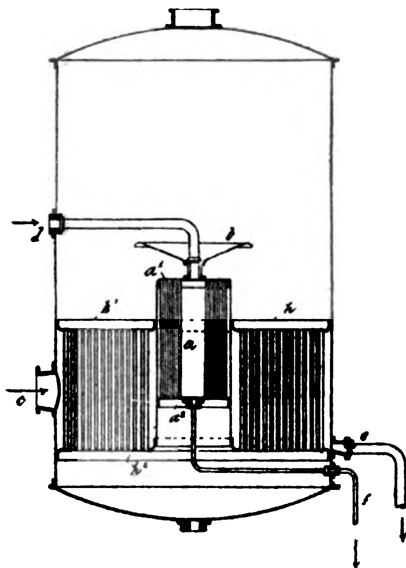
filtration hat den Zweck, die Anhäufung von in Alkali unlöslichen Verunreinigungen im Bleimaterial zu verhindern. Der klare Saft wird mit 8 bis 10 Proc. seines Gewichtes an feuchtem Bleisaccharat (von etwa 50 Proc. Wassergehalt) vermischt und unter starkem Rühren, z. B. durch Einblasen von Luft bei etwa 60°, elektrolysirt. Als positive Stromelektrode haben sich Platten von natürlicher oder künstlicher Elektrodenkohle bewährt, als negative Stromelektroden Eisenplatten, als Diaphragma Pergamentpapier, welches durch dauernde Benutzung fester wird, ohne sich zu verstopfen. Bei etwa 3 cm Elektrodenabstand und 8 bis 10 Volt Spannung ist die Stromdichte auf 1 qc im Beginn $1^1/_2$ Amp.; dieselbe sinkt natürlich in dem Maasse, als das Alkali durch Elektrodialyse entfernt wird, und ist im Durchschnitt zu etwa 1 Amp. zu rechnen. Die Reinigung ist beendet, wenn eine Probe des filtrirten Saftes mit einem Tropfen Bleiessig keinen Niederschlag mehr ergibt; es diffundirt etwa 1 Proc. Kalihydrat auf Zucker zur negativen Stromelektrode. Die Alkalilösung braucht nicht jedesmal erneuert zu werden, sondern man kann sie durch wiederholte Benutzung anreichern, insbesondere wenn Kohlensäure (CO_2) eingeleitet wird. Bei der durchschnittlichen Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qd werden auf 1 cbm Saft in einem Tage $^1/_4$ qm Elektrodenfläche und 10 PS-Stunden verbraucht. Der filtrirte Saft ist hell, der scheinbare Reinheitsquotient höher als 96; Invertzucker wird nicht gebildet. Der geringe Bleigehalt des Saftes (unter $^1/_{10}$ Proc.) wird in bekannter Art durch Kalk und Kohlensäure entfernt und der Saft dann wie üblich weiter verarbeitet. Der feuchte Niederschlag von Bleiverbindungen der Nichtzuckerstoffe (von etwa 30 Proc. Wassergehalt) wird mit $^1/_5$ seines Gewichtes an Zucker in Form des Ablaufes vom ersten oder zweiten Product und mit der Zwei- bis Dreifachen seines Gewichtes an etwa anderthalbfach normaler Alkalilauge bei 50 bis 55° zusammengerührt. Die zuckerfreie Lauge enthält nun die bei der elektrolytischen Saftreinigung an Blei gebundenen Nichtzuckerstoffe und wird in bekannter Art mit Kohlensäure saturirt, um gelöstes Blei abzuscheiden, eingedampft, gebrannt und durch Aetzendmachen der Schlempekohle mit Kalk zu Alkali wieder belebt.

Zur Gewinnung und Wiederbelebung von Kohle mit grosser Entfärbungskraft werden nach R. Ostrejko (D. R. P. Nr. 136 792) kohlenstoffhaltige Substanzen von vegetabilischer Herkunft in zerkleinertem und sehr feuchtem Zustande (z. B. Holz in kleinen Stückchen, dessen einzelne Querschnitte um etwa 1 cm von einander in Längsrichtung der Fasern entfernt sind) einer in Hellrothgluttemperatur rasch vor sich gehenden trockenen Destillation unter gleichzeitiger Einwirkung grosser Mengen von in bis auf Hellrothgluttemperatur gebrachten Röhren überhitzten Wasserdampf oder bez. und Kohlensäure ausgesetzt; die erzeugte Kohle wird nach beendigter trockener Destillation noch binnen eines gewissen Zeitraumes, welcher je nach der beabsichtigten Entfärbungskraft der zu erzielenden Kohle zu richten ist, der Einwirkung von stark überhitztem Wasserdampf oder Kohlensäure

unterworfen, sodann abgekühlt und schliesslich je nach Umständen, entweder unmittelbar oder erst, nachdem sie mit reinem Wasser abgespült und getrocknet worden ist, verwendet.

Verdampfapparate. Zur Erzielung eines lebhaften Umlaufes ragt nach Rohrig & König (D. R. P. Nr. 135 679) der mittlere Heizkörper *a* (Fig. 16) über den äusseren *h* beträchtlich heraus; die Höhe beider ist etwa die gleiche, so dass nicht nur oben die mittlere Rohrwand a^1 die äussere h^1, sondern auch unten die mittlere Rohrwand a^2 die äussere h^2 beträchtlich überragt. Bei *b* ist wiederum der bekannte Prallteller angebracht. Der Dampf für den äusseren Heizkörper (Abdampf) tritt durch den Stutzen *c* ein, der Frischdampf für den inneren Heizkörper durch den Stutzen *d*. Das Condenswasser des ersteren wird durch das Rohr *e*, das des letzteren durch Rohr *f* fortgeleitet. Die Lage der unteren Fläche des Heizkörpers kann eine ganz beliebige sein; diese Fläche kann in gleicher Höhe mit dem unteren Rohrboden des äusseren Heizkörpers und sogar auch unterhalb desselben liegen.

Fig. 16.



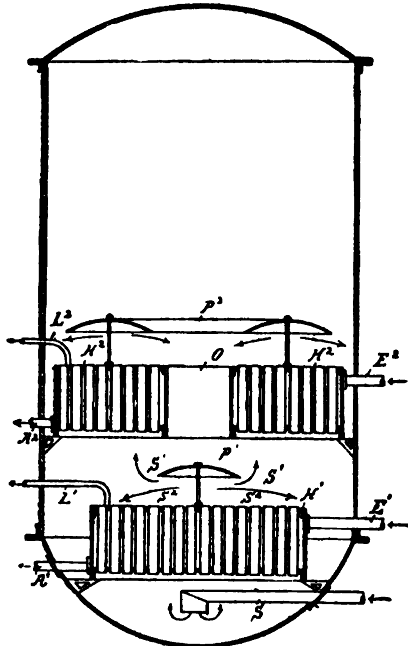
Einrichtung zur Zuführung von Mutterlaugen, insbesondere Sirupen der Zuckerindustrie, in Vacuumpfannen von Barcley & Cp. (D. R. P. Nr. 140 992) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lauge aus einem Vorrathsbehälter in einem mit seinem Hohlraum in unmittelbarer oder mittelbarer Verbindung mit dem Hohlraum der Vacuumpfanne stehenden, durch Dampfleitungen o. dgl. geheizten Vorwärmer angesaugt wird, aus welchem die Lauge durch ein Ueberfallrohr in die Vacuumpfanne abfliesst.

Liegendes Vacuum besonders für Nachproducte beschreibt A. Berounsky (Oesterr. Zucker. 1903, 734).

Verdampfapparat. Nach A. Wagner (D. R. Gebr. M. Nr. 200 744) wird den Heizkörpern die Form von Einsätzen mit ebenen Rohrböden und senkrecht zu denselben stehenden Röhren gegeben, die im Apparat so angeordnet werden, dass die Röhren senkrecht stehen, und dass sich über den Rohrmündungen Prallflächen befinden, welche zweckmässig einstellbar sind, um eine Beeinflussung der Circulation zu ermöglichen. Mittels einer verstellbaren und leicht abnehmbaren Ver-

ankerung ist an dem Heizkörper H^1 (Fig. 17) der Prallteller P^1 angebracht. Der Heizkörper H^2 ist ebenfalls ein geschlossener flacher Heizkörper; in der Mitte befindet sich jedoch die Oeffnung O, welche einestheils zur Circulation der Flüssigkeitsmasse, andererseits zum bequemen Einsteigen dient. Ausserdem ist der Heizkörper H^2 mit verstellbarem, verankertem und leicht abnehmbarem Prallband P^2 versehen. Da die sämmtlichen Siederohre senkrecht angeordnet sind, so gestatten sie ein bequemes Abfliessen der eingedickten Masse und können demnach behufs Vergrösserung der Heizfläche verhältnissmässig lang angeordnet werden. Bei entsprechend hohen Kochapparaten können mehrere derartige Heizkörper Anwendung finden. Das am unteren Ende des Apparates befindliche Saftzuleitungsrohr trägt die Bezeichnung S. Die Dampfzuleitungsrohre für die Heizkörper sind mit E^1 und E^2, die Condenswasserableitungen A^1 A^2 bezeichnet. L^1 L^2 sind Entlüftungsrohre. — Unterhalb des Heizkörpers H^1 bei S tritt die Flüssigkeit oder der Saft in den Kochapparat hinein,

Fig. 17.

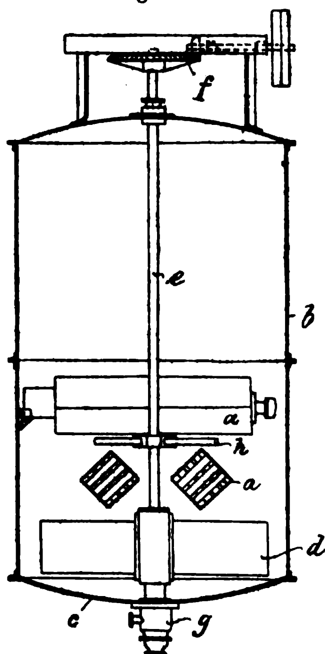


drängt vermöge seiner geringeren specifischen Schwere die in dem Heizkörper H^1 befindliche, bereits verdichtete Flüssigkeit in die Höhe, dieselbe prallt in Folge der Anordnung des Praltellers nach den Seiten, wie durch die Pfeile S^2 S^2 angedeutet ist, während der mit einem Theil der verdichteten Flüssigkeit vermengte Saft nach dem Heizkörper H^2 aufsteigt, wie die Pfeile S^1 S^1 veranschaulichen. In dem Heizkörper H^2 wiederholt sich derselbe Vorgang in ähnlicher Weise, indem der Saft an dem Prallband P^2 zerschellt und sich vertheilt. Derselbe Vorgang wird sich in vermindertem Maasse bei dem Einbau von weiteren Heizkörpern wiederholen.

Vacuumapparat, bei welchem der unterste der mit schräg und reihenweise über Kreuz liegenden Rohren ausgestalteten Heizkörper drehbar ist. Während nach C. Heckmann (D. R. Gebr. M. Nr. 189 863) die oberen Heizkörper a (Fig. 18 S. 250), sonst gleicher Art wie der untere, ihre relative Lage im Apparat b beibehalten, ist der dem Boden c zunächst liegende unterste Heizkörper d an der senkrechten Welle e angeordnet,

die mittels des Vorgeleges *f* den Heizkörper *d* dreht. Der Heizkörper *d* kann entweder durch die hohl gehaltene Welle *e* oder von unten durch die besonders construirte Stoffbüchse *g* erfolgen. Auch kann die Drehwelle *e* nur durch den Boden geführt sein. Im Anfang wird man den unteren Heizkörper *d* lediglich zur Beheizung still stehen lassen und ihn erst nach Erreichung einer bestimmten Concentration der Masse in Bewegung setzen. Schon eine ganz langsame Umdrehung, z. B. 1 bis 2 Umdrehungen in der Minute, würde genügen, die Feinkornbildung unbedingt zu verhindern. Nöthigenfalls kann man zwischen den festen und drehbaren Heizkörpern auf der Welle *e* noch Rührarme *h* anbringen.

Fig. 18.



Verdampfsystem ohne Einspritzcondensator und ohne Luftpumpe, dessen I. Körper mit Maschinenabdampf geheizt wird. Nach P. Meyer (D. R. P. Nr. 146 090) wird zur Dampfersparniss und Vereinfachung der Einrichtung das aus mehreren hinter einander geschalteten Verdampfkörpern bestehende System in der Weise beheizt, dass der erste Körper Maschinendampf von geeigneter Spannung erhält. In diesem System siedet die Flüssigkeit unter einem Druck, der grösser ist als der der Atmosphäre.

Beim Eindampfen von Zuckersäften empfiehlt J. de Grobert in einem Vortrage auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie den Zusatz einer Legirung von Aluminium mit 5 Proc. Zinn. Die in geeigneter Weise zerkleinerte Verbindung wendet man ohne jede Aenderung im gewöhnlichen Betriebe an; sie wird den Säften vor ihrem Eintritt in den Verdampfapparat in den ungefähren Mengenverhältnissen von 1 g zu 1 hl Saft beigemischt. Die Arbeit geht sehr einfach von statten, wenn man das Reagens in passender Menge alle $^1/_2$ Stunden z. B. in den Speisebehälter einträgt. Die von dem Saft mitgenommene Verbindung reagirt während der Verdampfung unter Wasserstoffentwickelung und Bildung eines Aluminium-Niederschlages, der den Sirup opalisirend macht, was indess in Folge der Verringerung der Viscosität des Sirups keinen merkbar schädigenden Einfluss auf die Filtration ausübt. Die Anwendung des Verdampfverfahrens mit Aluminium bewirkt eine sehr deutliche Entfärbung der Sirupe und eine Reinigung im Allgemeinen, die den Reinheitsquotient um 0,5 bis 1 Proc. steigert. Der Stickstoff-

gehalt, der bei der Analyse der aus den Sirupen abfiltrirten Niederschläge gefunden wurde, zeigt, dass ein grosser Theil von organischen stickstoffhaltigen Substanzen unlöslich wird, wodurch sich eine deutliche Verminderung der Viscosität erzielen lässt (?).

Das Verfahren zur Regelung der Uebersättigung beim Verkochen von Sirup von H. Claassen (D. R. P. Nr. 144787) ist dadurch gekennzeichnet, dass beim Verkochen von reineren Zuckerlösungen oder Sirupen, besonders Dicksäften, die für die Kornbildung einzuhaltende Ueberconcentration (1,35 bis 1,45) nach Maassgabe einer besonderen Wassergehaltstabelle für Zuckersirupe von höheren Reinheitsquotienten (91 bis 93) festgestellt wird, wobei nach der Kornbildung zur Vermeidung der Bildung neuer Krystalle eine verminderte Ueberconcentration (1,1 bis 1,13) hergestellt wird und sodann eine der fallenden Reinheit des Muttersirups entsprechende systematische Steigerung der Ueberconcentration bis zum Abkochen (bis auf 1,3 bis 1,35) folgt. — Für die Dicksäfte der Rübenzuckerfabriken und Säfte ähnlicher Zusammensetzung ist bei Reinheit der Säfte von etwa 93 bis 91 der für die Kornbildung geeignetste Uebersättigungsquotient 1,35 bis 1,45. Sobald bei dieser Uebersättigung genügend Korn gebildet ist, wird man die Uebersättigung auf 1,1 bis 1,13, aber nicht unter 1,1 vermindern. Letzteres geschieht aus dem Grunde, weil mit den Temperaturschwankungen, welche durch wechselnde Luftleere bedingt sind, leicht eine Unterconcentration und damit ein Angreifen des Korns herbeigeführt werden könnte. Allmählich mit der durch die fortschreitende Krystallisation fallenden Reinheit des Muttersirups muss der Uebersättigungsquotient gesteigert werden. Diese Steigerung muss während des Verkochens langsam und gleichmässig, bis schliesslich auf 1,2 geschehen, um hierbei jede Bildung von neuen Krystallen zu vermeiden. Mit der Erreichung des Quotienten von 1,2 beginnt das Abkochen. Der Zweck des Abkochens ist ein wesentlich anderer als der des vorhergehenden Verkochens. Durch das Abkochen soll die Füllmasse für die weitere Verarbeitung geeignet gemacht werden. Zu dem Zwecke muss die Reinheit des Muttersirups, welche am Ende des Verkochens noch etwa 82 ist, möglichst schnell weiter herabgedrückt werden. Eine solche beschleunigte Krystallisation kann nur herbeigeführt werden, wenn der Uebersättigungsquotient hochgehalten wird, und zwar so hoch, dass aus dem Muttersirup sich neue Krystalle bilden würden, wenn keine Anregekrystalle vorhanden wären. Da die Füllmasse am Ende des Verkochens bereits ungefähr 50 Proc. Krystalle enthält, so ziehen diese fast alle Zuckertheile, welche auskrystallisiren wollen, an sich, so dass neue Krystalle kaum oder nur wenige entstehen und die entstandenen auch nur wenig wachsen. Die Ausbeute an Zucker und dessen Güte wird durch diese wenigen Krystalle, welche während des Abkochens entstehen, nicht beeinflusst, da ihr Gewicht gering ist und sie zum grössten Theil beim Schleudern durch die Siebe hindurchgehen. Dagegen ist die Beschleunigung der Krystallisation bei dem hohen Uebersättigungsquotienten und der grossen

Zahl der Anregekrystalle sehr gross. In 1 bis 2 Stunden kann die Reinheit des Muttersirups so auf 78 bis 75 herabgedrückt werden. — Das Abkochen beginnt mit dem Uebersättigungsquotienten von 1,2, und dieser Quotient wird mit der vollen Reinheit des Muttersirups auf 1,25, 1,30 und schliesslich sogar auf 1,35 erhöht, wenn mit Sirupzuzug abgekocht wird, um das vorhandene Feinkorn zu lösen und wieder an das in der Füllmasse anzukrystallisiren. Hört man mit dem Verkochen bei Erreichung eines Uebersättigungsquotienten von 1,3 bis 1,35 auf, so ist die Füllmasse zur Verarbeitung auf normalen Zucker ersten Products fertig. Die nachstehend angeführte Wassergehaltstabelle gibt ein Beispiel, wie die Verkochung von Dicksäften und ähnlichen Säften nach dem vorliegenden Verfahren ausgeführt werden kann.

Wassergehaltstabelle für Zuckersirupe von grösserer Reinheit.

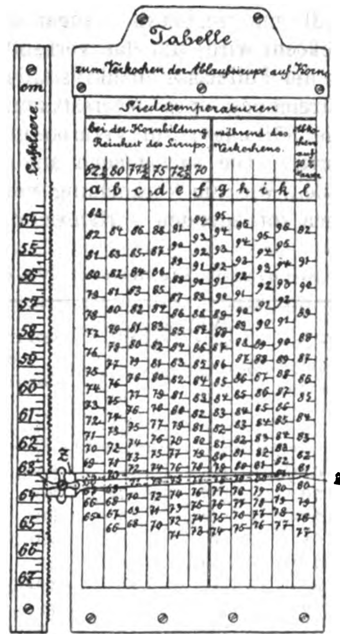
Koch-tempe-ratur	Während der Kornbildung. Reinheitsquotient 91	93	Sofort nach der Kornbildung		Während des Verkochens			Beim Abkochen	
°	a	a'	b	c	d	e	f	g	h
67½	17¼	18	20¾	20¼	19½	18¾	18	17	16¼
70	16¾	17¾	20¼	19¾	19	18¼	17½	16½	15¾
72½	16½	17¼	20	19¼	18½	17¾	17¼	16¼	15¼
75	16	16¾	19½	19	18	17½	16¾	15¾	15
77½	15½	16¼	19	18½	17½	17	16½	15¼	14½
80	15¼	15¾	18½	18	17¼	16½	16	15	14¼
82½	15	15½	18¼	17½	16¾	16	15½	14½	13¾
85	14¾	15¼	17¾	17¼	16¼	15½	15	14	13¼

Die Kornbildung erfolgt auch hier ohne jeden Kunstgriff, und zwar von selbst in der richtig nach der Tabelle eingedickten Masse unter Bewegung. Sofort nach der Kornbildung geht man von Reihe a auf b bezw. a' auf c über und kocht nach jeder der Reihen c, d, e, f ungefähr je 1 bis 2 Stunden mit allmählichen Uebergängen und nach den Reihen g und h nach Bedürfniss ebenfalls 1 bis 2 Stunden. Bei der Verkochung nach dem vorliegenden Verfahren wird in der kürzesten Zeit eine möglichst weitgehende Entzuckerung des Muttersirups der Füllmasse und ein regelmässiges Korn erhalten werden.

Verkochungscontrolapparat. Nach H. Claassen (D.R.P. Nr. 137 812) kann der Apparat nach Pat. 117 531 eine wesentliche Vereinfachung erhalten, wenn festgelegt ist, unter welchen Verhältnissen bezüglich des Wassergehaltes in der Füllmasse bez. im Muttersirup die Verkochung in den verschiedenen Stadien durchgeführt werden soll. Aus dem Wassergehalt solcher Tabellen kann man die für jede Luftleere und jede Stufe des Verkochens erforderliche Siedetemperatur ermitteln, indem man zu der der Luftleere entsprechenden Siedetemperatur des Wassers die dem Wassergehalt und der Reinheit des kochenden Sirups ent-

sprechende Erhöhung der Siedetemperatur zuzählt. Fertigt man daher eine Tabelle (Fig. 19) mit denselben Reihen *a*, *b* . . ., wie bei der Verkochungstabelle des Apparates (Pat. 117 531) an, so kann man an dieser Tabelle direct die Siedetemperatur für die betreffende Verkochungsstufe ablesen. Links von diesen Reihen bringt man nämlich die Luftleerezahlen an, und in den Reihen selbst werden die Siedetemperaturen, welche dem Wassergehalt der betreffenden Reihe entsprechen, eingetragen, und zwar so, dass in einer wagrechten Linie stets die der seitlich stehenden Luftleere entsprechende Siedetemperatur für das betreffende Verkochungsstadium direct abgelesen werden kann. Die Ablesung wird erleichtert durch einen neben der Luftleerereihe senkrecht verschiebbaren Zeiger *Z*, welcher auf die am Vacuummeter abgelesene Luftleere eingestellt wird und dann gleichzeitig auf der Siedepunktstabelle die bei der Verkochung einzuhaltenden Temperaturen anzeigt.

Fig. 19.



Vorrichtung zum Verkochen, Maischen und Centrifugiren von Zuckerproducten von Robin-Langlois (D. R. P. Nr. 135 678) besteht aus einer Anzahl Batterien oder Gefässreihen, von denen jede aus einem Maischapparat, einer darüber aufgestellten Schmelzpfanne und einer darunter aufgestellten Centrifuge besteht. Diese Batterien benutzt man systematisch in der Weise, dass man Zucker und das zum Decken dienende Wasser bez. den aus Zucker mit Wasser sich bildenden Sirup in entgegengesetzter Richtung zu einander durch die Apparate hindurch befördert, so dass der Zucker mit immer reiner und dünner werdender Flüssigkeit in Berührung kommt. Den Rohzucker löst man in der ersten Schmelzpfanne der zweiten Reihe in $^1/_8$ Th. Wasser von 100 bis 110° auf, lässt den erhaltenen Sirup in dem Maischapparat darunter durch Abkühlung allmählich auskrystallisiren, schleudert in der Centrifuge darunter den Grünsirup ab und schafft den Zucker durch ein Becherwerk in die Schmelzpfanne der dritten Reihe, wo sich dieselben Vorgänge wiederholen, und so fort bis zur vierten Reihe, aus deren Centrifuge der fertige Zucker rein weiss hervorgeht. Der unreinste Sirup wird im Kochapparat der ersten Reihe, welcher einer Schmelzpfanne entspricht, bis zur Erschöpfung eingedickt, gemaischt und geschleudert. Der Ablauf stellt Melasse dar, der Zucker

wird als Rohzucker mit Rohzucker in der zweiten Reihe wieder aufgelöst und so fort.

Das Verhalten reiner und unreiner Zuckerlösungen bei wiederholtem Eindicken untersuchte H. **Claassen** (Z. Zucker. 1903, 333). Daraus ergibt sich, dass zum Eindampfen von sehr concentrirten Zuckersäften und Sirupen ein verhältnissmässig sehr hohes Temperaturgefälle nöthig ist, und dass dieses Gefälle um so mehr erhöht werden muss, je häufiger die Lösungen eingekocht werden, obwohl eine Veränderung in ihrer Zusammensetzung vor und nach dem Einkochen nicht nachzuweisen ist. Die Unterschiede in den Analysenzahlen für die alkalischen Lösungen sind sehr klein und liegen zum Theil innerhalb der Fehlergrenzen, allerdings ist bei einigen Lösungen der Unterschied zwischen der directen und Inversions-Polarisation nach dem Einkochen etwas grösser geworden. Während bei den dünnen Lösungen ein Temperaturgefälle von wenigen Graden genügt, um eine starke Verdampfung hervorzurufen, hörte die Verdampfung bereits völlig auf:

	wenn das Temperaturgefälle nicht höher war als	und bei einem Wassergehalt von
in den frischen Melassen	ungefähr 16 bis 17°	ungefähr 10 Proc.
in mehrfach eingedickten Melassen	„ 22 „ 23°	„ 13 bis 13 1/2 Proc.
in frischen Ablaufsirupen . . .	„ 23 „ 25°	„ 12 1/2 „ 14 „
in mehrfach eingekochten Ablaufsirupen	„ 28 „ 29°	„ 16 „ 17 3/4 „
in frischen Füllmasselösungen . .	„ 20 „ 22°	„ 9 „ 10 „
in mehrfach eingekochten Füllmasselösungen	„ 27°	„ 13 1/2 „

Auffallend ist das Resultat, dass die **Melassen** sich mit wesentlich geringerem Temperaturgefälle auf eine stärkere Concentration eindicken liessen, als die reineren Ablaufsirupe und dass diese Ablaufsirupe sich überhaupt am schlechtesten verkochen liessen. Die Nichtzuckerstoffe können daher als solche nicht die alleinige oder wesentlichste Ursache für die Erschwerung des Eindickens sein. Es scheint vielmehr, dass der Zucker in Verbindung mit Nichtzuckerstoffen die Bildung von Dampfblasen verhindert, wenn das Temperaturgefälle nicht eine bestimmte Grösse hat, und dass er oder diese Verbindungen gewissen Veränderungen beim wiederholten Einkochen oder Erwärmen unterliegen, welche eine immer grössere Erhöhung des Temperaturgefälles für die Bildung von Dampfblasen, also für die Verdampfung nothwendig machen. Dass solche Veränderungen thatsächlich stattgefunden haben können, ergibt sich aus der Zunahme des Unterschiedes zwischen der directen und Inversions-Polarisation beim wiederholten Einkochen einiger Lösungen. Neutrale Zuckerlösung krystallisirte beim ersten Verkochen noch ebenso aus, wie die alkalische Zuckerlösung; bei den späteren Einkochungen krystallisirte sie aber nicht mehr, sie liess sich aber auch um so weniger weit eindampfen, je häufiger sie verkocht wurde, trotzdem das Temperaturgefälle jedesmal höher wurde. Natürlich zersetzte sich diese Zucker-

lösung sehr stark und gerade diese Zersetzungs- oder Condensationsproducte des Zuckers haben den grossen Einfluss auf die Verkochbarkeit der Lösung ausgeübt. Bei der alkalischen Zuckerlösung konnte eine solche Verschlechterung des Verkochens nicht festgestellt werden, da sie auch nach 7maligem Einkochen krystallisirte und mit der Krystallisation jeder Versuch natürlich beendet werden musste; diese Lösung zeigte aber auch keine grössere Veränderung in ihrer Zusammensetzung nach dem Versuch. — Die Viscosität, wie sie durch Ausfluss-Viscosimeter gefunden wird, steht in gar keinem Zusammenhang mit der Verschlechterung der Verdampfungsfähigkeit der Lösungen. Die Analysen ergeben vielmehr, dass die Viscosität in den meisten der mehrfach eingedickten Lösungen sich gar nicht verändert hat, ja, dass sie sogar in einigen abgenommen hat, wie folgende Zusammenstellung der Viscositätszahlen zeigt:

	Viscositätszahlen bei einem Wassergehalt von 20 Proc. und bei 70°	
	vor dem Versuch	nach dem Versuch
Melasse	205	185 (170)
Ablaufsirup 1	205	230
„ 2	226	246
Füllmasselösung	74	75
alkalische Zuckerlösung	83	84
neutrale Zuckerlösung	86	47

Man wird also in Zukunft noch vorsichtiger als bisher sein müssen, wenn man aus der Viscosität, wie sie durch Ausfluss bestimmt wird, Schlüsse auf das Verhalten von Zuckerlösungen und Sirupen ziehen will. Für die Verdampfungsfähigkeit, besonders der concentrirten Säfte sind solche Schlüsse jedenfalls unzulässig. — Auffällig ist die völlige Unwirksamkeit der Verdünnung vor dem Einkochen und der Verdünnung verbunden mit einer Kalkbehandlung und Saturation. Der Verdünnung und ganz besonders der Behandlung mit Kalk mit nachfolgender Saturation mit schwefliger Säure wird von vielen Seiten ein sehr günstiger Einfluss auf das Verkochen und Krystallisiren der Sirupe zugeschrieben. Diese Behandlung hat aber auf die Verkochbarkeit jedenfalls keinen Einfluss ausgeübt. Auch die Reinheit der Melasse ist dieselbe geblieben, nur die durch Ausfluss gefundene Viscosität hat sich etwas verringert. Ob diese einzige nachweisbare Veränderung der Sirupe günstige Wirkungen in der Praxis z. B. bei der Krystallisation hervorruft, muss erst noch bewiesen werden. — Die Alkalität der Ablaufsirupe und Melassen war hoch genug, um die Lösungen ohne irgend welchen Zusatz von Kali bis zum Schluss der Versuche noch genügend alkalisch zu halten, trotzdem sie 5 bis 7 Verkochungen von je $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde bei 120 bis 130° durchmachten. Bei den reinen Lösungen musste aber vor den Versuchen und auch noch einmal während derselben Kalilauge zugesetzt werden, um die Alkalität genügend hoch zu halten. In allen Fällen war aber der Alkalitätsrückgang so gering, dass die damit verbundenen Aenderungen in der Zusammensetzung der Lösungen wohl kaum als eine Ur-

sache für die Verschlechterung der Verkochbarkeit angesehen werden können. — Wenn bis zum Schluss der Kocharbeit ein wirkliches Kochen stattfinden soll, so muss zwischen der Temperatur des Heizdampfes und derjenigen der siedenden Masse mindestens eine Differenz von 25° sein. Bei Füllmasse I. Product, welche mit einer Schlusstemperatur von etwa 80° ausgefüllt werden, muss der Heizdampf demnach mindestens 105° oder $^1/_4$ Atm. Ueberdruck haben und bei Nachproductfüllmassen, die mit 85 bis 90° ausgefüllt werden, mindestens 110 bis 115° oder 0,4 bis 0,5 Atm. Ueberdruck. Sind die Heizflächen klein oder soll schnell abgekocht werden, so muss die Spannung des Heizdampfes natürlich wesentlich über der untersten Grenze liegen; soll aber nur langsam abgekocht werden, was ja stets zu empfehlen ist, und ist vor allen Dingen durch mechanische Mittel für eine ausreichende Bewegung der Füllmassen im Kochapparat gesorgt, so kann man mit den angegebenen niedrigsten Spannungen des Heizdampfes bis zum Ende abkochen, also ohne Bedenken nur Brüdendampf aus dem ersten Körper oder aus dem Saftkocher gebrauchen. Höher gespannt muss der Heizdampf werden, je häufiger die Sirupe verkocht sind (oder je länger sie auf hohe Temperaturen angewärmt worden sind), also besonders beim Verkochen der Sirupe in Raffinerien. Durch gute Rührvorrichtungen kann man aber in allen Fällen das nothwendige Temperaturgefälle erniedrigen, besonders wenn man das Abkochen so langsam vornimmt, dass nur noch ein langsames Verdunsten des Wassers gewünscht wird.

Die Zuckerzerstörung beim Verkochen ist nach A. Gröger (Oesterr. Zucker. 1903, 61) gering und entspricht der Farbenzunahme.

Die Erhitzungsproducte des Zuckers bespricht F. Stolle (Oesterr. Zucker. 1903, 1066); beim Kochen tritt Karamelisation ein durch Wasserabspaltung:



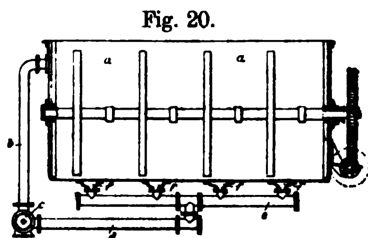
$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{18}O_9 + 2\,H_2O.$$

Das Verhalten der Ammoniumsalze einiger Aminosäuren in der Wärme untersuchte K. Andrlik (Z. Böhmen 27, 437). Zuckerfreie wie zuckerhaltige Lösungen von Ammoniumsalzen der Aminosäuren: Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin, verlieren beim Kochen Ammoniak, und zwar die ersten beiden nur theilweise, die letzten beiden völlig. Diese Lösungen, wenn dieselben auf Phenolphtaleïn alkalisch reagirten, verlieren beim Kochen die Alkalität, und werden sauer; je stärker durch das Kochen die Lösungen eingeengt wurden, desto grösser wird die Acidität. Die sauer reagirenden Ammoniumsalze der Asparagin- und Glutaminsäure führen beim Kochen von Zuckerlösungen eine Inversion herbei, welchs mit steigender Concentration zunimmt. — Das Verdampfen bei Luftverdünnung hat zwar ein Entweichen von Ammoniak aus den alkalisch reagirenden Ammoniumsalzen der Asparagin- und Glutaminsäure zur Folge, aber die Inversion ist in Folge der niedrigeren Temperatur eine geringere. — Die Ammo-

niumsalze des Tyrosins und Leucins verursachten in Zuckerlösungen nur eine geringe Inversion, obzwar sie das Ammoniak ganz verlieren. — Das Auftreten der Acidität in Rübensäften, welche in manchen Jahren beim Eindampfen ihre Alkalität verlieren, lässt sich ohne Zwang durch die Anwesenheit von Ammoniumsalzen der Aminosäuren erklären. Es tritt eine Zersetzung derselben ein, es entweicht Ammoniak und entsteht ein sauer reagirendes Ammoniumsalz. Die Acidität steigt mit zunehmender Concentration und führt die Zersetzung der Saccharose herbei.

Zuckergewinnung. Zum Maischen von Zuckermasse wird nach Metallwaaren-Fabrik vorm. Zickerick (D. R. P. Nr. 135 315) das auf der schwereren Masse sich ansammelnde dünnere Maischgut von hier fortgenommen und unter Druck von unten her in die dickere Masse eingeführt. Auf diese Weise ist die dünnere Flüssigkeit gezwungen, die schwerere Masse zu durchdringen, und indem sie sich ihren Weg durch diese bahnt, wird der durch den Maischvorgang beabsichtigte Austausch, d. h. die Ausscheidung der noch krystallisirbaren Stoffe aus der Mutterlauge und deren Ansetzen an die bereits vorhandenen Krystalle vollzogen. — An den oberen Theil des wie üblich mit einem Rührwerk ausgestatteten Maischgefässes *a* (Fig. 20) ist an einer oder mehreren Stellen ein Ablaufrohr *b* angesetzt, welches zu einer Pumpe *c* hinführt. Die im oberen Theile sich ansammelnde dünne Flüssigkeit gelangt dann durch das Rohr *b* zur Pumpe *c* und wird von dieser durch das Druckrohr *d* in das Vertheilungsrohr *e* getrieben. Dieses mündet an mehreren möglichst vertheilten Stellen in den unteren Theil des Maischgefässes *a*, z. B. mittels der Stutzen *f*, welche zweckmässig eine langgestreckte Mündung besitzen, so dass die Flüssigkeit in einem breiten Strahle mit grosser Oberfläche in die dickere Masse eintritt. Statt mehrerer Einzelschlitze kann natürlich auch ein einziger Schlitz von entsprechender Ausdehnung Anwendung finden. Ist die dünnere Flüssigkeit durch die dickere Masse hindurchgedrungen und an die Oberfläche gelangt, so fliesst sie durch das Rohr *b* wieder ab und der Vorgang wiederholt sich ununterbrochen so lange, bis ein Ausscheiden von krystallisirbaren Stoffen, also ein Wachsen der Krystalle, nicht mehr stattfindet.

Fig. 20.



Das Rührwerk für Sudmaischen von H. Winter (D. R. P. Nr. 140 993) bezweckt ein Durchmischen von der Achse nach dem Umkreis zu, und umgekehrt, d. h. ein Durchmischen der kühlsten mit den wärmsten Massentheilchen.

Sudmaischen für die Bearbeitung des ersten Productes müssen nach Zscheye (D. Zucker. 1903, 1881) gut isolirt

sein, da jede zu schnelle Wärmeabgabe die Krystallisation beeinträchtigt. Geht die Wärme schnell herunter, so erhält man aus dem Sirup mikroscopisch kleine, selbständige Krystalle, die durch die Centrifugensiebe hindurchgehen; geht sie langsam herunter, so scheidet sich der Zucker auf die vorhandenen Krystalle aus und hilft sie vergrössern. Auf 1000 hk Rüben muss man wenigstens einen Fassungsraum von 250 hk haben, um genügend lange rühren zu können. Sache jedes Einzelnen ist es, ob man lange rühren und den Ablauf sehr weit entzuckern will, so dass man weniger Nachproducte und weniger hoch rendirendes I. Product erzielt, oder ob man nicht zu lange rühren will und besser rendirendes I. Product und mehr Nachproducte bekommt. Man soll aber in keinem Falle vergessen, dass eine genügende Anzahl von Maischen und eine genügende Isolation derselben vorhanden sein muss. — Mit der Sudmaischenarbeit muss stets die Vacuumarbeit zusammen besprochen werden, da diese Frage fast wichtiger ist, wie die Sudmaischenfrage. Wenn man einen ungenügenden Vacuumraum hat, so wird man immer eine ungenügende Entzuckerung des Dicksaftes bekommen, wenn auch die Zeit zum Rühren in der Maische lang ist. — Es sind früher Vacuumconstructionen getroffen, um so schnell wie möglich den Sud fertig zu kochen, z. B. in etwa 6 Stunden 2 bis 300 hk. Das ist nicht richtig; denn dadurch beraubt man sich eines der allerbesten Hilfsmittel für die Krystallisation, der Zeit. Nur die Zeit vermag den Dicksaft genügend zu entzuckern. Kocht man langsam, so erhält man eine gute Krystallisation, nicht nur gute, sondern auch viel und kräftige, glänzende Krystalle. Je schneller man kocht, um so weniger entzuckert man den Dicksaft. — Man darf also die Vacuumarbeit nicht vernachlässigen. Diese ist jetzt noch wichtiger, als früher bei der Kastenarbeit. Dabei hat man noch stärker einkochen können und hatte schon dadurch den Saft weiter entzuckert als jetzt, weil ihm mehr Wasser entzogen wurde. Jetzt kocht man dünner und entzuckert den Sirup weniger. Durch sorgfältige Beobachtung während einer früheren Betriebszeit ist die I. Productfüllmasse bei 32stündiger Rührdauer bis auf unter 60 Reinheit entzuckert, aber das Schleudern ist nicht gut gegangen und der Zucker hatte ein geringes Rendement. In Sudmaischen kann man niemals mehr als 6 bis 7 Quotienten-Einheiten herunterrühren. Hat man eine gute Entzuckerung durch schnelles Kochen im Vacuum versäumt, so dass man die Füllmasse mit hohem Quotient ablässt, so wird man auch in den Sudmaischen einen hohen Quotienten des Ablaufsirups bekommen. — Den Vacuumfassungsraum muss man so gross anlegen, dass man in 8 bis 10 Stunden nur etwa 150 hk Zucker fertig zu kochen braucht. Das ist eine günstige Zeit und bringt eine ausgezeichnete Entzuckerung hervor, so dass man diese Arbeit nicht in den Sudmaischen nachzuholen braucht. Für eine neue Sudmaischenanlage, selbst in der kleinsten Fabrik, sind 2 Vacua und 4 Sudmaischen zu empfehlen, die nicht zu gross sein dürfen. Dabei kann man dann genügend lange kochen und ebenso rühren.

Das Rühren von Füllmasse zur Beförderung der Krystallisation geschieht nach Ehrhardt (Z. Zucker. 1903, 289) durch Einblasen von Luft.

Refrigeratorenbatterie. C. Herbst (Oesterr. Zucker. 1903, 243) empfiehlt eine Anzahl mit Rührwerken versehene Krystallisationsgefässe bez. Sudmaischen so anzuordnen, dass dieselben mit einander in Verbindung gebracht werden, dass der Inhalt, die Füllmasse, aus einem in das nächste Krystallisationsgefäss leicht verdrängt, bez. übertreten kann. Man denke sich z. B. ein grosses rechteckiges Reservoir durch Scheidewände in etwa fünf Abtheilungen getheilt. Jede Abtheilung ist mit einem der Länge nach wagrechten Rührwerke versehen. Die Abtheilungen stehen unter einander durch regelbare Schlitze in Verbindung, dementsprechend ist auch eine wechselseitige Schraubenwirkung der Rührwerke angepasst. Der fertig gekochte Sud wird in die Abtheilung 1 abgelassen; hiernach folgen auf demselben Wege die weiteren abgekochten Sude nach, bis schliesslich alle Abtheilungen von 1 bis 5 gefüllt erscheinen. Die älteste, bez. reifste Füllmasse erscheint nun als Gemenge vieler Sude in der Zelle 5, und wird von hier der Schleuder zugeführt. Nach Maassgabe der Entnahme der Schleudermasse aus dieser Endzelle, muss auch die Füllmasse aus den vorderen Abtheilungen allmählich nachrücken, d. h. in allen Zellen sich im Niveau entsprechend ausgleichen, um so mehr, als dies auch schon selbst die wechselseitig wirkenden Rührwerke zwangsweise vermitteln.

Krystallisation in Bewegung. Nach umfassenden Versuchen von Fouquet (Bull. Assoc. 21, 193) kann man keine allgemein gültigen Gesetze betreffs Zeit, Temperatur u. s. w. aufstellen; für Massen gegebener Natur und Beschaffenheit wird immer die Erfahrung maassgebend bleiben. Anzustreben bleibt stets: entsprechend niedrige Reinheit der Füllmassen, Vorhandensein reichlicher Krystalle, Vermeidung der Bildung von Feinkorn, Vermeidung übersättigter Sirupe.

Die Bildung von Zuckerkrystallen wird nach F. Stolle (Z. Zucker. 1903, 329) durch Tageslicht befördert.

Schleudermaschine mit unterer Entleerung. Nach E. Brocks (D. R. P. Nr. 146 162) sitzt der zu einer Haube ausgebildete Kesselboden an der Kesselwelle fest, während der Kessel selbst gehoben oder gesenkt wird. Durch Heben des Kessels bildet sich am Boden desselben eine ringförmige Oeffnung, durch welche ein leichtes Entleeren des Schleudergutes nach unten erfolgt.

Vorrichtung an Centrifugen zur Trennung der Abläufe von A. Holland (D. R. P. Nr. 135 681) ist dadurch gekennzeichnet, dass zwecks Trennung dieser in drei oder mehr Qualitäten durch Anordnung von Ringansätzen auf dem Sammelteller eine entsprechende Zahl von Ablaufrinnen gebildet und der alle äusseren Rinnen abdeckende Kranzteller mit stufenförmig versetzt neben einander angeordneten, gleich langen Schlitzen von der ungefähren Breite jeder der äusseren Rinnen so ausgestattet wird, dass zwischen jeder Schlitzserie ein Theil des

Kranztellers in voller Kranzbreite und Schlitzlänge durchgeht, um bei jeweiliger Verdrehung des mit Einschnitten von der Länge eines Kranztellerschlitzes ausgestatteten Kranzdeckels um eine Schlitzlänge die Abläufe nach den gewünschten Rinnen leiten zu können.

Zur scharfen Trennung der Abläufe innerhalb der Centrifuge ist nach Meyers Sohn (D. R. P. Nr. 143 710) die Centrifugentrommel von einem mehrtheiligen ringförmigen Mantel umgeben, dessen Unterkante in ihrem Abstande von der Trommeldrehachse veränderlich ist, so dass die Unterkante dieses Mantels, an dem der Ablauf herabläuft, über verschiedenen unter der Trommel befindlichen Rinnen eingestellt werden kann.

Vorrichtung zur Trennung von Abläufen verschiedener Zusammensetzung innerhalb der Schleuder von H. Winter (D. R. P. Nr. 137 297 u. 140 601).

Die Schleuder mit nach abwärts erweiterter, mit der Spindel verbundener Lauftrommel von F. Hampel (D. R. P. Nr. 139 548) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lauftrommel durch einen auf der Spindel verschiebbaren Tellerboden derart abgeschlossen ist, dass eine selbstthätige Entleerung der Schleudertrommel an ihrem unteren Rande in annähernd senkrechter Richtung mit oder ohne Anwendung von mechanischen Ausräumern durch Verschiebung des Trommelbodens willkürlich im Laufe erfolgen kann, ohne die Trommel zum Stillstand bringen zu müssen.

Centrifuge für Zucker zum Decken mit Dampf oder Gas von H. de Vries Robbe (D. R. P. Nr. 140 333) ist gekennzeichnet durch die Anordnung von Flügeln, mittels welcher der nicht durch das Schleudergut dringende Dampf, bez. Gasüberschuss gezwungen wird, über den Rand der Trommel hin nach dem Sirup- oder äusseren Schleuderraum zu strömen, ohne dass er von hier zur Austrittsstelle des abgeschleuderten Gutes gelangen kann.

Verschluss für Centrifugen zum Decken von Zucker mit Dampf. Um nach J. Studzinski (D. R. P. Nr. 142 241) ein Austreten des als Deckmittel dienenden Dampfes durch den Hauptablaufstutzen zu verhindern, ist dieser Stutzen wie ein Wasserverschluss ausgebildet. Ausserdem ist die Centrifuge mit einem vom oberen Theile des Sirupablaufstutzens abgezweigten besonderen Dampfaustrittsrohr versehen.

Die Schleudermaschine von Fesca & Cp. (D. R. P. Nr. 141 240) verhütet den Zutritt von Zuckersäften zu dem Regulator durch Anwendung eines zu einer Haube ausgebildeten Trommelbodens.

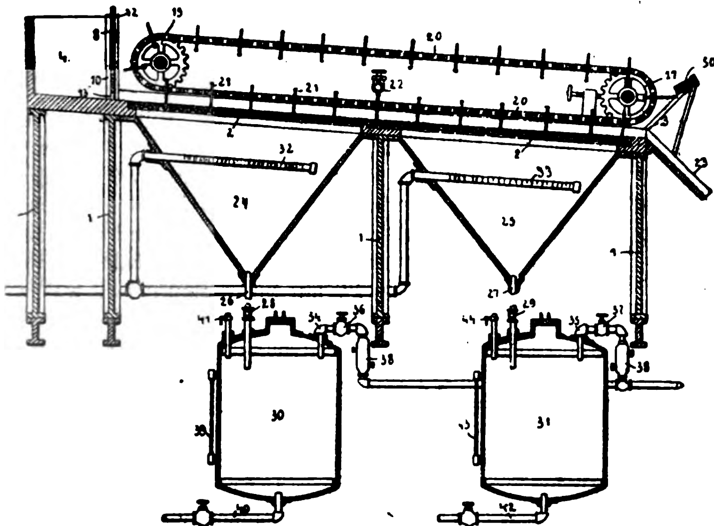
Schleudern zum Trennen von Füllmasse in Zucker und Sirup bespricht W. Daude (Z. Zucker. 1903, 41).

Vorrichtung zur selbstthätigen Einführung von Flüssigkeiten in Behälter, insbesondere in Centrifugen mittels Streudüse. Nach Weinmann & Lange (D. R. P. Nr. 143 711) wird beim Oeffnen eines in die Zuführungsleitung eingeschalteten Ab-

sperrventils ein die Streudüse tragendes Rohr durch den Flüssigkeitsdruck in die Centrifuge hinabgedrückt. Nach dem Schliessen des Absperrventiles wird dieses Rohr durch ein Gegengewicht aus der Centrifuge herausgezogen.

Vorrichtung zum stetigen Reinigen von Zuckerfüllmasse, Rohzucker, Kalk- oder Strontiansaccharat, Salz, Stärke, Papiermasse u. dgl. mittels einer Flüssigkeit oder Dampfes von M. Weinrich (D. R. P. Nr. 140 991) besteht aus Abstreicher, welche von endlosen Ketten zur Bewegung des Stoffes über die Siebfläche, durch welche die getrennte unreine Flüssigkeit abgeleitet wird, geführt werden. Füllmasse (oder mit Sirup angemaischter Rohzucker) fliesst ununterbrochen von einer Maischmaschine in den Speisetrog *4* (Fig. 21), von wo aus sie durch die Oeffnung *13* in gleichförmiger Schicht und regel-

Fig. 21.



barer Menge auf die schwach geneigte Platte *2* übertritt und auf dieser in Folge ihrer eigenen Schwere langsam hinuntergleitet. Je nach der Beschaffenheit und dem Korn der Masse kann die Schicht, welche sich auf der Platte fortbewegt, eine Dicke von 30 bis 60 mm haben. Die Bewegung der Masse wird durch die Abstreicher *21* geregelt, welche mittels der endlosen Ketten *19* und *20* dicht über der Platte hingezogen werden, wodurch die Geschwindigkeit und die Dicke der sich darüber bewegenden Masse stets die gleiche bleibt. Die Abstreicher sollen sich während einer Minute ungefähr 15 cm weiter bewegen. Während die Masse langsam über die gelochte Platte hingleitet, tritt ein Theil des die Krystalle umhüllenden Sirups durch die Löcher der Platte in die Kammer

24 und von da durch das Rohr *26* in den Sirupempfänger *30*. Diese Trennung wird bedeutend beschleunigt, wenn man im Empfänger *30*, welcher durch das Rohr *34* mit einer Luftpumpe *38* verbunden ist, und dadurch auch in *24* eine theilweise Luftleere erzeugt. Durch die Rohre *32* und *33* wird während der Arbeit etwas Dampf in die Kammer *24* und *25* eingeführt, wodurch die Platte und die darauf befindliche Masse von unten etwas angewärmt wird, was ebenfalls dazu dient, das Abziehen des Sirups zu beschleunigen. — Wenn die Masse auf die Platte unterhalb des gelochten Bodens *22* kommt, empfängt sie durch letzteres einen Strahl von Deckkläre oder von fein zerstäubtem Wasser oder von Dampf. Während sie sich dann auf der unteren Hälfte der Platte weiter bewegt, wird der den Krystallen noch anhaftende Sirup durch die Waschflüssigkeit abgewaschen und wird gemischt mit der letzteren in derselben Weise durch *25* und *27* nach *31* abgesaugt, wie bereits beschrieben. Die gereinigte Masse wird schliesslich durch die Abstreicher über das Ende der Platte auf die Schnurre oder Rinne *23* geschoben, von wo sie auf einen Transporteur fällt, der sie wegschafft. — Von den Mitteln zum Decken ist entlasteter, trockener Dampf dem Wasser oder der Deckklära vorzuziehen, da er eine höhere Ausbeute an gereinigtem Zucker als Wasser gibt und nahezu die gleiche wie Deckkläre, während seine Anwendung einfacher und billiger als die der letzteren ist. — Der Sirup, welcher vom oberen Theile der Platte durch *24* nach *30* gelangt, ist gewöhnlich von zu geringem Reinheitsgrade, um bei der Wascharbeit noch weiter mit Vortheil benutzt werden zu können, und wird deshalb für andere Zwecke aus dem Betriebe ausgeschieden. Sobald Behälter *30* bis nahe der Oeffnung des Rohres *26* mit Sirup gefüllt ist, was durch das Standglas *39* angezeigt wird, wird er durch das Rohr *40* abgezogen, währenddem die Ventile *21* und *36* geschlossen werden und der Lufthahn *41* geöffnet bleibt. — Der Sirup, welcher von Behälter *25* nach *31* läuft, ist mit der Waschflüssigkeit gemischt, d. h. entweder mit Deckkläre oder mit etwas krystallisirtem Zucker, welchen das Wasser oder der condensirte Dampf gelöst oder abgewaschen hat, und ist deshalb von höherer Reinheit als der Sirup, welcher vom Behälter *30* aufgenommen wurde; er wird durch das Rohr *42* in derselben Weise abgezogen wie der Sirup von *30* und kann dazu benutzt werden, um Rohzucker für das Waschverfahren einzumaischen.

Reinigen der Abläufe. Nach J. Schnell (C. Zucker. 1903, 755) wurden die Abläufe vom I. Product in einem grossen Behälter gesammelt, um eine gleichmässige Zusammensetzung zu erzielen. Der gesammelte Sirup hatte folgende Zusammensetzung: 77,8 Brix, 75,3 Trockensubstanz, 59,8 directe Polar., 59,5 Clerget-Pol., scheinbare Reinheit = 76,86, wirkl. Reinheit = 79,4, Alk. (Phen.) = 0,07. Von diesem Sirup wurde ein Theil direct verkocht, während der Rest mit heissem Wasser auf 55° Brix verdünnt wurde. Dem verdünnten Sirup wurde so viel Kalkmilch zugesetzt, um die ursprüngliche Alkalität von 0,07 herzustellen; dann wurde der Sirup aufgekocht und mit SO_2 be-

handelt. Mit 90° durchfloss dann der Ablauf zwei Sandfilter. Die Filtration wurde sehr langsam bewerkstelligt, um ein möglichst tadelloses Filtrat zu bekommen. Der filtrirte Sirup hatte im Mittel: Scheinbare Reinheit = 76,78; wirkl. Reinheit = 79,1; Alkalität (Phenolpht.) 0,03. In den Filtern wurde eine beträchtliche Menge schwarzgrauen schleimigen Niederschlages zurückgehalten. Die Kornbildung begann in beiden Fällen bei etwa 14 Proc. Wasser des Sirups (77° Temp.) und war beendet, als der Apparat 12 Proc. Wasser anzeigte, bei derselben Temperatur in $^3/_4$ Stunden. Nach Beendigung der Kornbildung wurde durch Sirupzuzug der Wassergehalt wieder auf 14 Proc. erhöht und des Weiteren nach der Claassen'schen Tabelle bei den Temperaturen 77 bis 80 gekocht. Zeigte sich schon während der Krystallbildung kein verschiedenes Verhalten, so war auch der weitere Verlauf der Krystallisation ziemlich derselbe. Die Füllmasse des ungereinigten Ablaufs hat sich bedeutend besser schleudern lassen, als diejenige des gereinigten. Beide Füllmassen wurden zum besseren Vergleich genau dieselbe Zeit in den einzelnen Centrifugen gelassen. Das Abschleudern fand bei 45° ohne Sirup oder Wasserzusatz statt. So lange nicht durch einwandfreie Versuche das Gegentheil bewiesen wird, behauptet Schnell, dass bei normaler Arbeit durch die jetzt vielfach üblichen Reinigungsmethoden der Abläufe, keine Verbesserung der Sirupe für die Krystallisation erzielt wird weder in chemischer noch in physikalischer Beziehung.

Krystallisation von Nachproducten. Will man nach J. Schnell (C. Zucker. 550 u. 654) die Sirupe ohne Zusatz von Melasse krystallisiren, so darf die wirkliche Reinheit des zu verkochenden Sirups 79 nicht überschreiten. Die Sirupe müssen im Vacuum weit genug auskrystallisiren. Der Muttersirup darf nach Beendigung des Kochprocesses nur noch eine wirkliche Reinheit von 69 haben. Ist die Reinheit des Muttersirups höher, so bedingt das eine längere Krystallisationsdauer in den Krystallisatoren. Während des ganzen Krystallisationsprocesses (im Kochapparat sowie in den Krystallisatoren) muss die richtige Sättigung des Muttersirups eingehalten werden, wobei die diesbezüglichen Zahlen von Claassen als maassgebend anzusehen sind. — Die Sude werden am zweckmässigsten mit 9,5 bis 10 Proc. Wassergehalt des Muttersirups im Kochapparat abgekocht und dann in den Krystallisatoren entsprechend der Abkühlung durch Wasserzusatz die richtige Sättigung des Muttersirups innegehalten. Bei Innehalten dieser Bedingungen wird bei den Sirupen der besprochenen Fabrik eine erschöpfende Krystallisation erzielt: bei 24 bis 28stündigem Kochen im Vacuumkochapparat, mit nachfolgender Krystallisation in Bock-Apparaten in 120 bis 144 Stunden. Bei einem Temperaturgefälle von 90 bis auf 45° in dieser Zeit.

Zurückführung von Nachproduct. Nach O. Vibrans (C. Zucker. 1903, 392) ist die Frage, wie man Nachproduct zurückführen kann, ohne Verminderung der Zuckerausbeute, ohne Verschlechterung des Gutes in den Sudmaischen und ohne Qualitätsverminderung des

Zuckers, sicher zu lösen durch Zurückführung von ausgeschleudertem Nachproduct in den Betrieb. Zu dem Zwecke löst man letzteres auf dem Zuckerboden in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe in Dünnsaft von den ersten Schlammpressen zu einem concentrirten Sirup von bestimmtem Gehalte auf. Von hier führt eine Rohrleitung nach der II. Saturation, wo die Zurückführung in den Rübensaft stattfindet. Es kann sich hier zweckmässig ein Messgefäss befinden, um eine Controle zu haben über die Menge, welche dem Dünnsafte zugesetzt wird. — Da stets geringe Mengen Kalk dem Safte in der II. Saturation zugesetzt werden, so übt dieser auch eine reinigende Wirkung auf das gelöste Nachproduct aus. In Raffinerien verfährt man bekanntlich ähnlich, indem Nachproduct in Wasser gelöst und unter Kalkzusatz aufgekocht wird. Den Kalk entfernt man dann durch Knochenkohle, während in Rohzuckerfabriken die Entkalkung durch Kohlensäure und schweflige Säure geschieht. Der mit dem Nachproducteinwurf hergestellte Dicksaft ist naturgemäss bedeutend günstiger zusammengesetzt als reiner Rübensaft. Man kann daher von dem Kocher verlangen, dass derselbe stets ein gleichmässiges Product herstellt. Die Erfahrung lehrt während des Betriebes sehr bald, ob auf diese Weise das sämmtliche Nachproduct zurückgenommen werden kann oder nur ein Theilquantum desselben, ohne dass die Verdampfstation dadurch belastet wird, denn man hat mit der Vermehrung des Saftes, der in die Verdampfapparate durch das Nachproduct gelangt, zu rechnen. Dagegen tritt auch eine Ersparung ein, indem derjenige Dünnsaft, welcher zum Lösen des Nachproductes dient, nicht verdampft zu werden braucht. Die Füllmasse vom I. Product mit dem Einwurf des Nachproductes wird ohne Zusatz von Ablaufsirup 10 bis 12 Stunden gerührt, bez. so lange, bis das Maischgut entsprechend abgekühlt und schleuderfähig ist. Selbstverständlich lässt sich über die Rührdauer keine bestimmte Zeit angeben, dieselbe richtet sich nach der Grösse des Sudes und dem Inhalte der Sudmaischen. Die Controle ist jedoch nicht zu unterlassen durch Herausnahme einer entsprechenden Probe und Absetzenlassen derselben in der Wärme. Erweist dann die Untersuchung, dass der Sirup noch nicht genügend entzuckert ist, so wird die Rühr- bez. Bewegungsdauer des Gemisches in der Maische verlängert. Erklärlich ist es, dass, je mehr II. Product zurückgeführt wird, auch der Ablauf vom I. Product sich günstiger gestaltet, so dass sich derselbe auf Korn verkochen lässt. Nach Beendigung dieser Operation wird die II. Product-Füllmasse in Sudmaischen, die entweder mit Doppelboden oder Heizkörpern versehen sind, abgelassen und in diesen 6 bis 8 Tage gerührt, dann noch warm geschleudert. Wenn zu starke Abkühlung erfolgt, wird der Sirup zähflüssig und geht nicht durch die Siebe der Centrifugen. Das abgeschleuderte II. Product wandert ganz oder theilweise in den Betrieb zurück, der Ablauf ist Melasse von 58 bis 61 Quotient mit 45 bis 46 Proc. Zucker nach Clerget. — Nothwendig ist es, dass die Füllmasse bis auf einen Wassergehalt von 4 bis 5 Proc. eingekocht wird.

Sirupverarbeitung. Nach K. Eger (Z. Böhmen 27, 549) wird der Diffusionssaft zur Beseitigung der Rübentheilchen, Rübenfasern und geronnenen Eiweisskörper filtrirt, dann mit Kohlensäure bis zur Phenophtaleïn-Neutralität saturirt. In Jahrgängen mit hoher Rübenacidität oder bei Verarbeitung von zersetzten Mietenrüben gibt man dem Dünnsafte etwa 0,03 Proc. Soda, auf die Rübe gerechnet, zu, um gesunde, naturgemäss alkalische Sirupe zu erzielen. Der Mittelsaft wird derart geschwefelt, dass der Dicksaft von 60 Bg. 0,010 bis 0,015 Proc. Phenolphtaleïn-Alkalität aufweist; dadurch werden die melassebildenden organischen Kalksalze in Sulfate übergeführt, die Viscosität verringert und das Krystallisationsvermögen sowohl der Säfte als auch der Sirupe erhöht. Durch die darauffolgende Filtration, welche ohne Vorwärmung des Saftes über Cellulosefilter seines Systems vorgenommen wird, werden klare und feurige Säfte mit einem um etwa 0,5 Proc. erhöhten Quotienten erzielt, die sich rasch zu lichten und kurzen Füllmassen vom Quotienten 95,1 Proc. verkochen lassen und warm ausgeschleudert 82,3 Proc. Zucker von 89,5 Rend. ergeben. — Die Menge des abfliessenden Grünsirups vom Quotienten 76,3 Proc. beträgt 3,03 Proc. auf Rübe. Der Sirup wird mit Brüdenwasser verdünnt und bis zur Phenolphtaleïn-Neutralität geschwefelt; Eger bemerkt, dass bei richtiger Saftbehandlung eine Inversion nicht zu befürchten ist. Um das Schwefeln der Sirupe immer intensiv durchführen zu können, wird in den Fällen, wo die Sirupe keine Originalalkalität zeigen, auch diesen etwas Soda zugesetzt, und zwar etwa 0,1 Proc. auf das Gewicht des Sirups gerechnet, worauf man sie unbedenklich bis zur Phenolphtaleïn-Neutralität ausschwefeln kann. Diese niedrigen Alkalitäten der Säfte und Sirupe sind die Hauptbedingung einer guten Nachproductearbeit, wobei eine Inversion nicht eintreten kann. — Kommt Invertzucker in den Betriebssäften vor, dann befand er sich entweder bereits in der Rübe oder er bildete sich bei einer sehr verfehlten Arbeit (in Folge zu kleiner Kalkzugabe oder langwieriger Diffusion u. dgl.). Dass sich Invert in Folge intensiver Schwefelung bis zu niedrigen Alkalitäten oder Neutralität bilden würde, bestreitet Eger. — Je niedriger die Alkalität des Sirups ist, desto kürzer und weniger schmierig sind die Sirup-Füllmassen. Da zum gehörigen Ausreifen der Sirup-Füllmassen eine gewisse minimale Concentration erforderlich ist, so erhält man aus Füllmassen, deren Viscosität bei der betreffenden Concentration kleiner ist, eine grössere Ausbeute an Zucker und weniger sowie schlechte Melasse, da man die kurzen Füllmassen auf eine niedrigere Temperatur abkühlen und bei niedrigeren Temperaturen ausschleudern kann, wodurch wieder ein besseres Ausreifen der Füllmassen bedingt ist. — Die geschwefelten Sirupe muss man von dem theils in Folge der Verdünnung, theils in Folge der Schwefelung entstandenen Gerinnsel befreien. Eine ausgiebige Filtration ist die weitere unerlässliche Bedingung einer guten Nachproductearbeit. Die Einkochung des so bereiteten Sirups auf Korn verläuft glatt und tadellos; es ist dazu nur eine gewisse Fertigkeit und Aufmerksamkeit seitens des

Kochers erforderlich. Es handelt sich nämlich darum, nicht bloss ein grobes, sondern auch ein gleiches Korn zu erhalten; daher muss man darauf bedacht sein, dass der zum Verkochen bestimmte Sirup frei von blindem Korn ist, wie es sich durch Abkühlen bildet; aus diesem Grunde muss man den Sirup vor dem Einziehen auf 75 bis 80° erwärmen. — Das Einkochen, sowie die weitere Verarbeitung des Sirups hängt mit der Qualität desselben zusammen. In den Rohzuckerfabriken kommen zumeist Abläufe mit 73- bis 78proc. Quotienten vor und werden diese in der Regel gut auf Korn eingekocht. Sirupe unter 70 Proc. Quot. krystallisiren schwer, solche über 80 Proc. Quot. aber lassen sich schwer mit einem Schlage in Zucker und Melasse unter 60 Proc. Quot. zerlegen. — Die Sirupfüllmasse wird zu einer Dichte von 94 bis 95 Bg. eingekocht und die Erniedrigung des Quotienten des eingezogenen Sirups durch blosses Kochen beträgt 8 bis 10 Proc. Die weitere Herabsetzung des Quotienten bis zur Melasse müssen die Rührwerke besorgen. Diese bestehen aus gewöhnlichen, mit Rührvorrichtungen versehenen Reserven. Das Ablassen der Füllmasse aus dem Vacuum muss möglichst rasch geschehen, damit sich nicht durch Auskühlen blindes Korn bildet, wodurch das Ausschleudern erschwert und der Melassequotient erhöht würde. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, das Ablassrohr vor der Entleerung des Vacuums vorzuwärmen und die Dimensionen desselben sowie der Vertheilungsrinnen lieber grösser als kleiner zu wählen. In den Rührwerken verbleibt die Füllmasse 3 bis 4 Tage, in welcher Zeit unter beständigem langsamen Rühren das Korn weiter anwächst und die Füllmasse abgekühlt wird. Es ist gut die ersten zwei Tage langsamer und erst später schneller abzukühlen. Nach dem Auskühlen auf 40 bis 38° wird auf vier Nachproduct-Centrifugen ausgeschleudert, was Sud für Sud schnell und tadellos vor sich geht.

Die Verarbeitung von Sirupen geschah nach F. Weyr (Z. Böhmen 28, 166) nach folgendem Verfahren. Der mit Brüdenwasser auf 28 bis 30° Bé. verdünnte Grünsirup wurde in einem stehenden Vacuum auf Korn eingekocht. Jeder etwa 400 hk schwere Sud, der 44 bis 48 Stunden in Anspruch nahm, wurde bei 82 bis 85° Wärme in zwei Krystallisatoren abgelassen, welche in einem besonderen, auf 40 bis 46° geheizten Raum aufgestellt sind. Die Füllmasse wurde sodann nach je 2 Stunden 10 Minuten gerührt. Nach 60 bis 160 Stunden wurde zu schleudern begonnen. Die Füllmasse hatte folgende Zusammensetzung: 92,68° Bg., 72,32 Proc. P., 78,03 Q. — Das Ausschleudern ging zum Theile gut von statten, doch musste zeitweise die Füllmasse wegen zu grosser Zähigkeit in der oberhalb der Centrifugen befindlichen, mit einem Rührwerk versehenen Rinne aus dem Ablauf von den Centrifugen verdünnt werden. Die Ausbeute betrug 22,5 bis 40 Proc. Im Durchschnitt wurde 36,14 Proc. Zucker von 92,1 Proc. P., 2,3 Proc. Asche und 80,6 Proc. Rend. gewonnen. Der Ablauf hatte 83,9° Bg., 57,3 Proc. P., 68,3 Proc. Q., war demnach noch nicht Melasse. Der auf 28 bis 30° Bé. verdünnte und angewärmte Grünsirup wurde im

stehenden Vacuum auf 45,8 Bé. eingekocht und bei 80° in den Krystallisator abgelassen. Seine Zusammensetzung war: 89,9 Bg., 70,59 Proc. P., 78,5 Q. Er wurde ohne Unterbrechung 112 Stunden gerührt. Durch Ausschleudern wurde 28,61 Proc. scharfkantiger Zucker vom 92,6 Proc. P., 1,98 Proc. Asche und 82,7 Proc. Rend. gewonnen. Der Ablauf hatte einen Quotienten von 70. — Der auf 28 bis 30° Bé. verdünnte und auf 75° angewärmte Sirup von 79,5 Q. wurde im stehenden Vacuum bei 88° auf Korn eingekocht, die Füllmasse gut ausgekocht und Wasser ins Vacuum zugezogen. Auf 1 cbm Füllmasse kamen 9 *l* Wasser, wodurch eine Erniedrigung der Temperatur (auf 85°) und eine Verminderung der Zähigkeit der Füllmasse erreicht wurde. Ihre Zusammensetzung war: 91,1° Bg., 72,45 Proc. P., 79,5 Q. — Bei dem Ablassen derselben in die Krystallisatoren wurde bei ununterbrochenem, 69 Stunden währenden Rühren nach je 1 Stunde auf 1 cbm Füllmasse 1,4 *l* kaltes Wasser zugegeben. Die Füllmasse wurde bedeutend weniger zähflüssig, und die Temperatur sank nach 69 Stunden bis auf 52°. Die Füllmasse liess sich sehr gut entschleudern und der Zucker war scharfkantig und von gutem Aussehen. Dagegen war die Ausbeute niedrig, nämlich nur 29,13 Proc. Der Zucker besass 93,5° P., 2,11 Proc. Asche und 82,95 Rend. Der Quotient des Ablaufes war 68 bis 70.

Verarbeitung der Grünsirupe. Nach K. Andrlik und V. Stanek (Z. Böhmen 27, 421) wurde das Verfahren Czapikowski-Karlík in Nymburg folgendermaassen ausgeführt: Die Grünsirupe mit einer scheinbaren Reinheit 78 bis 81 wurden mit Wasser im Saturationskessel auf 62 bis 64° Bg. verdünnt, Kalkmilch bis zur Alkalität von etwa 0,2 Proc. CaO zugesetzt, auf 90° erhitzt und mit gasförmiger schwefliger Säure bis zur eben noch kenntlichen Alkalität auf Phenolphtaleïn behandelt. Nach der Schwefelung wurden die Sirupe filtrirt; die klaren Sirupe wurden dann in einem liegenden Vacuum mit rotirendem Heizkörper, welcher zugleich die Bewegung und das Mischen der Masse besorgt, auf Korn eingekocht. Das Verkochen dauert etwa 36 Stunden und wurde auf 93 bis 94° Bg. eingedickt. Das Sirupvacuum fasst 300 hk Füllmasse und reicht für eine Verarbeitung der Sirupe aus 5 500 hk Rübe hin. Nach erfolgter Eindickung wurde die Masse im Vacuum mit Melasse bez. Sirup, welcher von den Centrifugen bei der Verarbeitung der II. Füllmasse abfliesst, verdünnt. Die Menge der ins Vacuum zugezogenen Melasse beträgt etwa 85 hk. Nachdem die verkochte Masse im Vacuum entsprechend mit Melasse angemacht und verdünnt worden, wird sie in viereckige Behälter abgelassen, hier noch etwa 35 hk Melasse zugesetzt und mit einem gewöhnlichen Arm-Rührwerk verrührt, bis das betreffende Reservoir an die Reihe kommt, ausgeschleudert zu werden. — Das Ausschleudern der II. Füllmasse nach ihrer selbstthätigen Abkühlung auf 40 bis 45° kann bereits nach 12 bis 24 Stunden vorgenommen werden. — Die Füllmasse wird aus den Mischreserven mittels einer Rinne zu den Centrifugen geleitet. Die Zweitproducte waren gleichkörnig, licht und dem Ansehen nach ähnlich

den als Erstproduct gewonnenen Rohzuckern. Der abfliessende Sirup war Melasse von der Reinheit 62 bis 64. — Auf die ausführliche Besprechung dieses Verfahrens muss verwiesen werden.

Zur Herstellung von Rohzucker ohne Nachproducte wird nach Angabe der Sangerhäuser Maschinenfabrik (Oesterr. Pat. Nr. 13 259, ausgeg. 10. Sept. 1903) zunächst wie gewöhnlich bis zur zweiten Saturation gearbeitet, wobei es zweckmässig ist, die hierfür bestimmten Gefässe mit Rührwerken zu versehen. Ist die zweite Saturation beendet, so kann man zu dem saturirten Safte 1,5 bis 2,5 k Chlorbaryum (in Lösung von 50° Brix) auf 50 k Rüben zusetzen, der Saft wird bis auf etwa 93° angewärmt und dann wie gewöhnlich behandelt. Da Chlorbaryum zum kohlensauren Kalk indifferent ist, so braucht vor dem Zusatze das Chlorbaryum nicht filtrirt werden, so dass eine dazwischenliegende Filtration nicht erforderlich ist. Durch diesen Zusatz von Chlorbaryum werden, wie die Analysen erweisen, viel Nichtzuckerstoffe ausgeschieden und die Säfte bedeutend heller, da mit den ausgeschiedenen Stoffen noch eine Menge Farbstoffe mit entfernt werden. Nach der Filtration sind die so gewonnenen Säfte sehr blank und feurig, hinterlassen während des Eindickens keine grossen Schlammabsonderungen in den Koch- bez. Verdampfapparaten und kochen daher besser und mit grösserer Leichtigkeit. Nachdem der Saft wie gewöhnlich eingedickt und auf Füllmasse bis zu etwa 8 Proc. Wassergehalt verkocht ist, wird dieselbe abgelassen. Die Ausbeute aus der Füllmasse wird dadurch freilich geringer, aber der erhaltene Rohzucker wird bedeutend besser. Da der Ablauf von Füllmasse I in Folge dessen einen höheren Quotienten besitzt, so krystallisirt derselbe lebhafter; doch werden die ersten Sude der Füllmasse II etwas stramm eingekocht, um möglichst viel und feinkörniges zweites Product zu gewinnen. Falls von der vorjährigen Betriebszeit noch drittes Product vorhanden ist, ist dieses nicht nöthig. — Der weitere Verlauf des Verfahrens besteht nun darin, dass man das dritte Product in den Apparat, worin Füllmasse II gekocht wird, einzieht, und, wenn der Inhalt etwa 41° Bé. erreicht hat, auf Korn bis zu 10 Proc. Wassergehalt weiterkocht, ablässt, in Sudmaischen rührt, schleudert, mit Ablauf von Füllmasse I deckt, welche etwa 33° Bé. haben muss und den Decksirup in die Füllmasse II zurücklaufen lässt.

Um Rohzucker vor Invertirung zu schützen, wird derselbe nach M. Weinrich (D. R. P. Nr. 144 574) mit 2 bis 3 Proc. gemahlenem Kalk vermischt.

Lagerungsversuche mit Rohzucker prüfte A. Herzfeld (Z. Zucker. 1903, 1201). Die umfassenden Versuche bestätigen die praktisch längst erkannte Thatsache, dass der Rohzucker sich in Säcken besser hält, als in Haufen. Die Rendements-Aenderungen, welche in Säcken stattfinden, können nicht maassgebend sein, weil sehr häufig ein Ausdecken von Sirup und damit nicht selten sogar eine Aufbesserung des Rendements beim Lagern stattfindet, aber die Veränderungen des Reductionsvermögens des Zuckers zeigen, dass die bessere Lagerungs-

fähigkeit des gesackten Zuckers gegenüber dem in Haufen aufbewahrten dadurch ausser allen Zweifel gestellt erscheint. Es ist ferner festgestellt, dass die Mehrzahl der phenolphtaleïn-alkalischen Zucker sich besser hält, als wie die sauren, aber es kommen nach beiden Richtungen auch Ausnahmen vor. In einem Falle hat sich ein stark phenolphtaleïn-alkalischer Zucker schlecht gehalten, in einem anderen ein saurer gut. In Uebereinstimmung mit den Angaben verschiedener Autoren hat die Untersuchung von Zettnow ergeben, dass die schlechte Haltbarkeit der Zucker durch einen Gehalt an Pilzen veranlasst wird. Solche Pilze finden sich im phenolphtaleïn-alkalischen Zucker nur ausnahmsweise und augenscheinlich nur in Folge eines Fehlers bei der Fabrikation vor. Die Alkalität bildet also keinen directen Maassstab für die Haltbarkeit der Zucker, sondern sie ist nur ein praktisches Aushilfemittel, welches sich in den meisten Fällen zuverlässig erweist, zuweilen aber doch versagt. — Wenn man eine bequeme Methode hätte, die Zucker auf invertirende Pilze zu untersuchen, so wäre es viel richtiger, diese Methode als Hilfsmittel zur Werthschätzung statt der Alkalitätsbestimmung heranzuziehen. Vorläufig muss man die Alkalität als Maassstab für den Infectionszustand der Zucker benutzen. — Nur wenn die Pilze lebenskräftig werden und sich vermehren, schaden sie wirklich. — In Bezug auf Antisepsis bei Lagerung ist besonders in den Rohzuckerfabriken nicht überall genügend Fürsorge getroffen. In Hamburg ist man zu der Erkenntniss gelangt, dass der Zucker sich am besten im Wellblechhause hält, dann kommt das Holzhaus, dann das Steinhaus. Man kann dies damit erklären, dass die hier in Betracht kommenden Pilze gegen starke Temperaturschwankungen sehr empfindlich sind. Die Temperaturschwankungen sind aber am grössten im Wellblechhause, deshalb entwickeln sich dort die Pilze im Zucker am wenigsten. Gleichmässig geheizte Räume behagen ihnen mehr, als solche, welche rasch die häufig wechselnde Aussentemperatur annehmen. Solche Pilze, wie sie im Zucker von vorn herein sich vorfinden, vermehren sich bei noch mittelhoher Temperatur, etwa 30 bis 40°, rasch. Vom Standpunkt der Infection und der Vermehrung der Pilze können die Lagerungsbedingungen des Rohzuckers gar nicht ungünstiger gedacht werden, als sie in einer Fabrik sind, die den Zucker noch warm von den Centrifugen auf einen warmen Boden bringt. Man sollte in solchen Fabriken wenigstens nach Möglichkeit für Aufstellung von Ventilatoren, die kalte Luft schon über den mechanischen Zuckertransporteur treiben, Sorge tragen und auch den Lagerraum selbst gründlich lüften, sowie überhaupt von Anfang an für starke Abkühlung des Rohzuckers sorgen, und ihn nach Möglichkeit in von der Fabrik abgesonderten Lagerhäusern unterbringen.

Veränderung von Rohzucker beim Lagern. Nach F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1903, 710) hatte ein Rohzucker folgender Zusammensetzung (I) nach 4 Monate langem Lagern folgende proc. Zusammensetzung (II):

	I.	II
Zucker (Polarisation)	96,00	90,35
Wasser	1,55	2,47
Asche (Sulfate)	1,00	1,27
Organischer Nichtzucker	1,45	5,91
Rendement	91,00	84,00
Zucker nach Clerget	96,20	92,35
Invertzucker nach Herzfeld . .	0,00	3,65
Invertzucker, alkalimetr. nach Jesser	0,049	0,102
Stickstoff	0,12	0,05
Reaction	alkalisch	alkalisch
Alkalität gegen Lakmus	0,03 CaO	0,07 CaO
Farbe	hellblond	dunkelbraun

Die Veränderungen, die der Zucker beim Lagern erfahren hat, sind demnach nicht das Resultat einer einfachen chemischen Hydrolyse, sondern dieselben verweisen vielmehr auf das Vorhandensein einer Bakterienthätigkeit. In der That konnten auch in den beiden Zuckerproben Bakterienformen (meist Kokken) nachgewiesen werden, in jener des veränderten Zuckers weit mehr als in jener des normalen Productes. Nach den Mittheilungen der Fabrik war es wahrscheinlich, dass einzelne Partien des Rohzuckers noch warm auf den Haufen gebracht wurden, und in dieser heissen Einlagerung ist auch die Ursache der hier mitgetheilten Beobachtung zu suchen.

Herstellung von Weisszucker. Nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1903, 745) ist bei allem Schleuderverfahren nothwendig, wenn man die Füllmasse wäscht, den Rohzucker zunächst mit Sirup anzumaischen und vorzuschleudern. Im Vereinslaboratorium sind folgende Versuche über diese Verschleuderung ausgeführt worden: Eingemaischt wurde 10 Minuten lang und zwar so, dass die Masse möglichst schnell auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Es geschah dies durch mehr oder weniger langes Erwärmen auf dem Dampfbade während des Maischprocesses. Den für 20 bis 80° gesättigten Zuckerlösungen wurde zudem eine Alkalität mittels Kalilauge ertheilt, dass die Füllmassen eine Alkalität von 0,05, 0,1 und 0,2 Proc. CaO hatten. Auf diese Weise entstanden 12 Füllmassen, welche möglichst gleichmässig geschleudert wurden. Das geschleuderte Product ergab: siehe Tabelle S. 271.

Die Versuche zeigen, dass eine steigende Alkalität auch eine Erhöhung des Aschengehaltes der Zucker zur Folge hat. Das Schleudern bei hoher Temperatur erzeugt gegenüber dem Schleudern bei niederer Temperatur weit wasserärmere Zucker, deren Reinheit den bei niederer Temperatur geschleuderten jedoch nachsteht. Diese Versuche bestätigen die Beobachtung der Praxis, dass, wenn man bei sehr hoher Temperatur den Zucker vorschleudert, man mehr Deckmittel gebraucht und schwieriger den Weisszucker erhalten kann, als wenn man bei niedriger oder bei mittlerer Temperatur arbeitet. Man hat bekanntlich folgende 5 Deckverfahren: 1. die Sirupdecke, die ja als veraltet gilt, 2. die Wasserdecke, meist in Form der Körting'schen Streudüse angewandt, die Dampfnebeldecke, die in Russland noch sehr Mode ist, die Decke mit trockenem

Temp.	Einmaischzeit	Schleuderzeit	Alkalität	Analyse des Zuckers		
				Polarisation	Wasser	Asche
20°	10 Min.	5 Min.	0,05 CaO	97,0	1,9	0,74
			0,10 „	97,1	1,5	0,80
			0,20 „	97,0	1,1	0,78
40°			0,05 „	98,1	0,9	0,67
			0,10 „	98,1	0,7	0,79
			0,20 „	97,7	1,0	0,84
60°			0,05 „	98,4	0,4	0,74
			0,10 „	98,2	0,5	0,78
			0,20 „	98,0	0,6	0,86
80°			0,05 „	98,3	0,4	0,75
			0,10 „	97,7	0,6	0,88
			0,20 „	97,8	0,7	0,92

Dampf und die Decke mit überhitztem Dampf. Augenblicklich ist beliebt die Wasserdecke nach Körting und die Decke mit überhitztem Dampf. Man hat gesagt, dass die Decke mit kaltem Wasser eine reine Verdrängungsmethode ist, man verdrängt dadurch nur den an dem Zucker anhaftenden Sirup, wohingegen man die Decke mit Dampf mit dem Namen Lösungsmethode bezeichnet hat, weil man damit den dem Zucker anhaftenden Sirup weglöse. In Wirklichkeit sind beide Erklärungen nicht ganz zutreffend. Man wird wohl immer bei der Wasserdecke etwas von Sirup mit auflösen, leider auch einen nicht unbeträchtlichen Theil von den Zuckerkrystallen, und auch bei der höheren Temperatur spielt wohl die Verdrängung eine Rolle. Bei beiden Verfahren ist die Hauptsache, einen Zucker zu haben, der sich wirklich zur Weisszuckerfabrikation eignet, einen Zucker von möglichst gleichmässigem Korn und ausserdem ein vorzüglich eingeübtes Personal, das nicht, wenn das Korn des Zuckers wechselt, in dem einen Falle grosse Mengen Zucker auflöst, in dem anderen Falle dagegen den Zucker ungenügend ausdeckt.

Verarbeitung von Raffinadefüllmassen. Nach H. Passburg (D. R. P. Nr. 141 065) übt bei der bisherigen Verarbeitung von Raffinadefüllmassen die hohe Temperatur einen schlechten Einfluss auf die Farbe derselben, wie auch der daraus erzielten Producte aus, indem durch die hohe Temperatur, besonders bei langer Arbeitsdauer Zucker zerstört wird und die Zersetzungsproducte dunkel gefärbt werden. Es wird somit die Ausbeute aus dem Zucker erheblich verschlechtert. Es soll nun die Füllmasse gleich nach dem Verlassen des Vacuums in Gefässen beliebiger, für den vorliegenden Zweck besonders geeigneter Form, also Brot- oder Platten- bez. Stückzuckerformen sofort künstlich auf annähernd 0 Grad abgekühlt werden.

Zuckerbrote in Vacuum zu trocknen und vorgetrocknete Zuckerbrote, deren Kern noch Feuchtigkeit enthält, zur Weiter- oder

Fertigtrocknung vorzubereiten. Nach E. Passburg (D. R. P. Nr. 142 191) wird bei der Trocknung angewärmter Zuckerbrote das Vacuum allmählich in demselben Verhältniss, in dem die Temperatur des Trockners und der Mäntel der Brote sinkt, gesteigert, so dass jeweils der dem herrschenden Vacuum entsprechende Siedepunkt des Wassers mit der Temperatur der Mäntel annähernd übereinstimmt. Die vorgetrockneten Zuckerbrote, deren Kern noch Feuchtigkeit enthält, werden zur Weiter- oder Fertigtrocknung in der Weise vorbereitet, dass der bereits trockene Mantel angewärmt und nur so lange abgekühlt wird, bis sich gleichmässige Temperatur im ganzen Brote einstellt. Der Zweck ist, ein Rissigwerden der Brote beim Trocknen zu verhindern. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine trockene Verbundschieberluftpumpe mit Oberflächencondensator.

Deckcentrifuge zur Herstellung von Zuckertabletten in abnehmbaren Formkästen. Nach Gevers frères (D. R. P. Nr. 142 275) bestehen die vorn und hinten offenen Formkästen aus zwei Theilen. Jeder Theil besitzt zwei Seitenwände des Kastens. Durch in entsprechende Nuthen der Kastenwände einschiebbare Klammern werden die beiden Theile an den diagonal gegenüberliegenden Ecken zusammengefügt. Ausserdem ist der vordere Rand des Kastens abgeschrägt, und mit diesem abgeschrägten Rande legt sich der Kasten gegen einen von Rippen oder Zwischenstücken im Innern der Centrifuge gebildeten Rand.

Die Zuckerverluste im Raffinationsbetriebe besprach E. von Lippmann auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie (Z. Zucker. 1903, 1130). Gewisse Betriebsverluste sind auch heute noch bei jeder Raffinationsarbeit unvermeidlich, die thatsächlich diesen Namen verdient, d. h. in der Herstellung von Broten, Würfeln, Granulated und anderen Sorten, durch vollständige Umarbeitung der Rohmaterialien besteht, und nicht etwa in einem blossen Ausschleudern oder Auswaschen von Rohzucker. Diese Verluste sind erstens solche an Masse, d. h. die Procentsätze gewonnenen fertigen Zuckers und ausgearbeiteter Melasse betragen zusammen weniger als 100; zweitens sind sie solche an Polarisation, d. h. die Summen der Zuckergehalte in den fertigen Zuckern und den Melassen bleiben hinter dem Zuckergehalte des Rohstoffes zurück. Massen- und Zuckerverluste sind keineswegs identisch, auch nicht wenn man voraussetzt, dass Zuckergehalt und Polarisation des Rohzuckers genau übereinstimmen, dass also der Gesammtbetrag der Drehung nur von Saccharose herrührt. — Ihrer Natur nach sind die Verluste theils mechanische, theils chemische. Die ersteren werden hervorgerufen: durch die Schlammbildung beim Klären und das Abfiltriren des Klärschlammes, durch die Filtration über Knochenkohle, durch das Verstäuben beim Zerkleinern und Mahlen, durch das Verspritzen und Verschütten von Sirupen und Füllmassen, durch das Hängenbleiben von Rohzucker an den Säcken, durch das Verzehren und Stehlen von Zucker seitens der Arbeiter, durch die Gewährung kleiner

Uebergewichte (wie solche die Käufer beanspruchen) u. dgl. mehr. Die chemischen Verluste beruhen hingegen auf Zersetzungen. — Die Grösse der Verluste wird einerseits von der Güte und physikalischen Beschaffenheit des Rohzuckers abhängen, andererseits von der Art und Qualität der verlangten Endproducte, und endlich auch von der Einrichtung der betreffenden Fabrik und dem Arbeitsgange, den sie ermöglicht; es wird also einen fühlbaren Unterschied bedingen: ob hoch- oder niedrigpolarisirende Rohzucker zu verarbeiten sind; ob diese bei sonst gleicher Zusammensetzung ein scharfes, rein ausgebildetes Korn haben, oder eine schmierige siruphaltige Masse darstellen; ob sie in frischem oder gelagertem Zustande dem Betriebe zugeführt werden; ob als Hauptproduct etwa grobkrystallinische Brote und Cubes, oder mehlfein gekochte Raffinaden und Würfel zur Ablieferung gelangen; ob die Zwischenproducte theilweise in Gestalt geringwerthiger Qualitäten den Betrieb verlassen, oder sämmtlich (unter gesteigertem Deckkläreverbrauche) auf Brote und Würfel umzuarbeiten sind; ob die Apparate den verlangten Betrieb bequem bewältigen können, oder forcirt werden müssen u. s. f. — Um zu einer ungefähren Anschauung von der Höhe eines noch innerhalb normaler Grenzen liegenden Gesammtverlustes zu gelangen, soll von einem Rohzucker derjenigen Durchschnittsqualität ausgegangen werden, wie sie zur Zeit in vielen deutschen Raffinerien die herrschende sein dürfte; ein solcher Zucker zeigt etwa 95,5 Proc. Pol., 1,8 Proc. Wasser, 1,0 Proc. Asche (A), 1,7 Proc. Organisches (O), und wird mit einem sog. Rendement von 90,5 bezahlt, während thatsächlich, bei einem Verhältnisse von A : O = 1 : 1,7, bei wirklicher Raffinationsarbeit in oben erwähntem Sinne, und ohne Osmose oder ähnliche Hilfsmittel, unter den günstigsten Umständen ein Procentsatz von 90, unter weniger günstigen ein noch geringerer, ausgebracht werden kann. Zieht man 90 Proc. Raffinade ab, so müssten, falls keinerlei Verlust stattfände, verbleiben: 5,5 Proc. Zucker, 1,8 Proc. Wasser, 1,0 Proc. Asche und 1,7 Proc. Organisches, zusammen also 10 Proc. einer Melasse, deren proc. Zusammensetzung wäre: 55,0 Zucker, 18,0 Wasser, 10 A, 17 O (Quotient = 67). In Wirklichkeit erhält man aber die Melasse weder in solcher Reinheit und Beschaffenheit (die u. A. das unveränderte Verhältniss A : O = 1 : 1,7 voraussetzt), noch in solcher Menge, vielmehr pflegt letztere unter den obigen Voraussetzungen nur etwa 9 Proc. zu sein; die Zusammensetzung ist dann ungefähr 46 Proc. Zucker, 20 Proc. Wasser, 11 Proc. A, 23 Proc. O (Quotient = 60), und die 9 Proc. enthalten also 4,14 Zucker, 1,8 Wasser, 1,0 A und 2,06 O. In diesem Falle beträgt demnach der Massenverlust 100 — 90 — 9 = 1 Proc.; der Zuckerverlust ist jedoch grösser, nämlich 95,5 — 90 — 4,14 = 1,36 Proc., was sich dadurch erklärt, dass er durch ein Plus an organischer Substanz compensirt wird, da den 1,7 Proc. O im Rohzucker 2,06 Proc. in der Melasse gegenüberstehen, was einem Mehr von 0,36 Proc. entspricht. — Im Laufe eines Betriebes der geschilderten Art ist also im Ganzen ein Verlust von rund 1,36 Proc. Zucker eingetreten. Ein gewisser Theil ist

als mechanischer Verlust zu betrachten, dessen wesentliche Quellen nachweisbar sind. Wählt man auch hier wieder den durchsichtigsten Fall, nämlich den einer Raffinerie, die ohne Anwendung von Knochenkohle arbeitet, so beträgt jener Theil, wenigstens in grösseren Betrieben, erfahrungsgemäss kaum mehr als 0,25 Proc.; der Rest des Verlustes, 1,36 — 0,25 = 1,11 Proc., ist demnach als chemischer Verlust anzusehen, d. h. entstanden durch Zuckerzersetzung. Eine nachweisbare Folge dieser Zersetzung zeigt sich in dem Auftreten des Plus von 0,36 Proc. organischer Substanz in der Melasse; sieht man davon ab, dass der Zucker möglicherweise Wasser aufgenommen hat, um in organische Substanz überzugehen, und betrachtet die 0,36 Proc. einfach als Aequivalent zerstörter Saccharose, so verbleibt ein Rest von 1,11 — 0,36 = 0,75 Proc. als sogenannter „nicht nachweisbarer" chemischer Verlust. — Diese letzteren Verluste finden beim Kochen statt. — So vieles sich nun auch während der beiden letzten Decennien im Raffineriebetriebe geändert hat, die Nothwendigkeit ist verblieben, dort, wo wirkliche Raffinationsarbeit geleistet werden soll, zu kochen und umzukochen, wenn auch bei weitem nicht mehr in dem ausgedehnten Maasse wie ehemals. Während es vor zwanzig Jahren nichts seltenes war, dass, bei Umarbeitung sämmtlicher Producte auf Brote und Würfel, der Gesammtbetrag der im Laufe einer Betriebszeit eingekochten Füllmassen das 5fache Gewicht des verarbeiteten Rohzuckers erreichte, handelt es sich jetzt, auch wo noch die nämliche Aufgabe gestellt ist, nur mehr um ungefähr das 2- oder $2^1/_4$-, höchstens um das $2^1/_2$fache dieser Rohzuckermenge; da aber inzwischen auch die Krystallisation in Bassins verlassen, oder doch auf das äusserste eingeschränkt wurde, so fiel auch noch der grösste Theil jener Zersetzung weg, den diese Arbeitsweise stets, wenn auch bei normalem Betriebe in relativ nur geringem Maasse bewirkte (nämlich, auf Rohzucker berechnet, im Betrage von höchstens etwa 0,1 Proc.); um so mehr hat man das Recht, die immer noch vorhandenen Zersetzungen so gut wie ausschliesslich dem Kochprocesse zuzuschreiben. — Beträgt nun z. B., wie oben angeführt, der chemische Verlust rund 1,11 Proc., so entfallen hiervon, wenn das 2-, $2^1/_4$- oder $2^1/_2$fache Rohzuckergewicht an Füllmasse gekocht wird, auf die jedesmalige Umarbeitung 0,55, bez. 0,49 und 0,44 Proc.; schreibt man die hundertstel Procente der Weiterverarbeitung der Füllmasse zur Last, so treffen also auf die eigentliche Umkochung im Mittel 0,4 bis 0,5 Proc.; so weit Producte wie Brote und Würfel in Betracht kommen, die, um Härte und festen Schluss zu erzielen, bei höherer Temperatur fertig gekocht und ausgefüllt werden müssen, macht es hierbei innerhalb gewisser Grenzen nur einen relativ geringen Unterschied, ob man mit mässig gespanntem directen, oder mit Rückdampf kocht, weil in letzterem Falle der Vortheil geringerer Temperatur der Heizflächen durch den Nachtheil grösserer Länge der Berührungsdauer so ziemlich ausgeglichen wird. Bei den älteren Versuchen wurde das gesammte, der Zuckerzerstörung entsprechende Plus an Nichtzucker in der Knochenkohle und deren Absüss-

wässern wiedergefunden, und man dürfte daher erwarten, ihm, wenn keine Kohlenfiltration stattfindet, in der Melasse zu begegnen; dies ist aber unter den vorausgesetzten Verhältnissen nicht der Fall, denn die Melasse enthält insgesammt nur ein Plus von höchstens 0,36 Proc. organischer Substanz, von dem auf eine Umarbeitung 0,11 bis 0,18, im Mittel also 0,16 Proc. treffen. Zieht man diese 0,16 Proc. von dem Betrage von 0,4 bis 0,5 Proc. ab, so verbleibt eine Differenz von 0,24 bis 0,34, oder im Mittel von 0,3 Proc., die den Rest des sog. „nicht nachweisbaren" chemischen Verlustes darstellt. — Die Zerstörungen beim Kochen beschränken sich nicht auf die Ueberführung von Zucker in stabile, und daher dauernd in den Sirupen und Füllmassen verbleibende Nichtzuckerstoffe, sondern auch der in den Lösungen vorhandene Nichtzucker wird weiter zersetzt, wobei erhebliche Mengen flüchtiger und gasförmiger Verbindungen entstehen, die in den Brüdendämpfen und den Condensationswässern entweichen. Ihre analytische Abscheidung ist freilich aussichtslos, denn bei jedesmaliger Umarbeitung gibt 1 hk Rohzucker rund 1,1 hk Füllmasse, entsprechend etwa 1,66 hk Kläre von 60° Brix, aus der rund 30 Proc. = 0,49 hk Wasser zu verdampfen sind, und wenn man zum Niederschlagen nur das zwanzigfache Gewicht an Wasser verbraucht, so erhält man schon 0,49 + 9,80 = 10,29 hk Condenswasser, von dem selbst die ganzen 0,3 Proc. nur 0,0045 Proc. betragen, also eine Menge, die sich jeder quantitativen Bestimmung entzieht. Qualitativ lässt sich hingegen das Vorhandensein der erwähnten Verbindungen feststellen, am besten, wenn man das Brüdenabzugsrohr möglichst hoch oben, z. B. dicht vor dem Condensator, anbohrt, mittels eines Aspirators Brüden herauszieht, und diesen in passender Weise durch verschiedene Absorptionsmittel hindurchsaugt; setzt man dies längere Zeit fort, so gelingt es, neben Kohlensäure kleine, aber zur Erkennung genügende Mengen organischer Substanzen zu isoliren, die in hohem Grade den charakteristischen empyreumatischen Geruch des Condenswassers zeigen und unter Anderem Furol, Furanderivate, Aceton, Ameisensäure und Essigsäure enthalten. Alle diese Stoffe sind längst als Producte der Zersetzung und trockenen Destillation des Zuckers bekannt, und es ist bemerkenswerth, dass in relativ bedeutendem Maasse namentlich die Essigsäure auftritt, die nach Herzfeld's Untersuchungen auch den Hauptbestandtheil der flüchtigen Säuren der Melassen bildet; es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Säure, deren Herkunft bisher dunkel war, ihren Ursprung gewissen Zersetzungen concentrirter Zuckerlösungen verdankt, zu denen diese besonders neigen, wenn sie in alkalischem Zustande und in Gegenwart von Metallen (hauptsächlich Eisen) oder deren Verbindungen erhitzt werden. — Die beim Kochen concentrirter Lösungen stattfindende Zersetzung des Rohrzuckers braucht keineswegs Invertzucker zu ergeben, sondern kann auch direct zur Entstehung von Stoffen führen, die den Charakter der sog. „Ueberhitzungsproducte" tragen; solche bedingen die bekannte Eigenschaft der Raffinerieproducte, bei der Analyse nach

Clerget in stetig steigendem Maasse Differenzen gegenüber den Befunden durch directe Polarisation zu ergeben, Differenzen, die nicht durch Gegenwart linksdrehenden Invertzuckers erklärlich sind, sondern nur durch die rechtsdrehender, ihrer Natur nach zwischen Zucker und Karamel stehender Substanzen. Erwartet man also, den Maassstab für die Zuckerzersetzung im Gehalte an Invertzucker zu finden, und bestimmt daraufhin das Reductionsvermögen der Füllmassen, Sirupe u. s. f., so wird man in der Regel zu ganz verkehrten Ergebnissen und völlig irreführenden Schlüssen gelangen; kommen doch in der Praxis, z. B. beim Kochen von Nachproducten, nicht selten Fälle vor, bei denen Zunahme der Zersetzungen und Abnahme des Reductionsvermögen Hand in Hand gehen.

Melasse. Das Lösungsvermögen von Nichtzuckerlösungen für Zucker bestimmten J. Schnell und W. Geese (C. Zucker. 1903, 1105).

Bei gesättigten Zuckerlösungen sind gelöst:

Auf 1 Th. Wasser Nichtzucker	Auf 1 Th. Wasser Zucker	Sättigungs-coëfficient	Sättigungs-temperatur	Reinheit	Ermittelt durch
0,00	2,03	1,00	20°	100	Herzfeld
1,40	2,34	1,15	20°	62,0	Claassen
1,55	2,38	1,17	20°	60,5	dgl.
1,59	2,41	1,18	20°	60,2	dgl.
1,76	2,44	1,20	20°	58,1	Schnell & Geese
1,82	2,63	1,20	30°	59,1	Schukow
2,04	2,65	1,30	20°	56,5	Schnell & Geese
2,23	2,72	1,34	20°	55,0	dgl.
2,60	2,93	1,44	20°	53,0	dgl.

Diese Tabelle beweist, wie die Löslichkeit des Zuckers mit dem gelösten Nichtzucker zunimmt. Selbstverständlich müssen sich diese Verhältnisse bei untersättigten und übersättigten Lösungen ändern. Inwiefern sich das Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker bei höheren Temperaturen verschiebt, wenn die Lösungen richtig gesättigt sind, ist ebenfalls noch nicht untersucht.

Strontianverfahren der Dessauer Zuckerraffinerie. Nach Venator (Z. angew. 1903, 612) werden hier jährlich verarbeitet: 550 000 hk Melasse. Zur Entzuckerung sind erforderlich täglich 3000 bis 3500 hk Strontianhydrat. Zur Gewinnung des Strontians müssen täglich etwa 750 hk Strontiumcarbonat geglüht werden. An jedem Tage sind 500 cbm aus der Melasse gewonnener Zuckersaft und 550 cbm Schlempe zu bewältigen. In jedem Jahre werden etwa 240 000 hk Zucker gewonnen, für welche als Consumsteuer an den Staat 4 bis 4½ Mill. Mk. abzuführen sind; ausserdem 50 000 hk Schlempekohle, ferner Cyanproducte und schwefelsaures Ammoniak.

Folgende Uebersicht zeigt die **Melasseentzuckerung** nach dem Bistrontium-Saccharat-Verfahren:

Rübenzucker-Melasse + Strontianhydrat und Strontianlauge.

Scheidung (Kochen)



$(C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,Sr(OH)_2 + 8\,H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,2\,SrO + Sr(OH)_2\,8\,H_2O + 18\,H_2O)$

Nutschen

- Bistrontium-Saccharat
  - Kühlhaus
  - Strontianhydrat + SrO-haltige Zuckerlösung
  - Centrifugen
    - Schleudersalz
      - Zur Scheidung
    - Strontian-Zuckermaische
      - Saturation
      - Filterpressen
        - Zuckerlösung
          - Raffinerie
            - Zucker
            - Melasse
        - Weisser Schlamm ($SrCO_3$)
- Heisse braune Lauge
  - Salzhaus
    - Kalte braune Lauge
      - Saturation
      - Filterpressen
        - Brauner Schlamm ($SrCO_3$)
        - Schlempe
          - Verdampfung
          - Verbrennen und Calciniren
          - Schlempekohle
    - Braunes Salz
      - Zur Scheidung

Weisser Schlamm ($SrCO_3$) + Brauner Schlamm ($SrCO_3$)
- Ziegelpressen
- Glühofen
- Glühmasse (SrO)
- Auslaugerei
- Salzhaus
- Weisses Salz
- Zur Scheidung.

Das Bistrontium-Saccharat wird auf den Nutschen mit einer reinen etwa 10proc. Strontiumhydrat-Lösung, in welcher das Saccharat so gut wie unlöslich ist, ausgedeckt. Wegen der Löslichkeit des Bistrontium-Saccharates in Wasser und schwächeren Strontianlaugen muss auch schon bei der Scheidung mit einem Ueberschuss an Hydrat gearbeitet werden. Man rechnet gewöhnlich auf 1 Mol. Zucker 3 Mol. Hydrat oder auf 1 Th. Zucker in der Melasse $2^1/_2$ Th. Hydrat, so dass die von den Nutschen abfliessende Lauge etwa 15 Proc. $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$ enthält.

Zuckerkalkgewinnungsapparat von C. Steffen (D. R. Gebr. M. Nr. 198369) besteht aus einem Zuckerkalk-Fällapparate beliebiger Construction, in Verbindung mit einer oder mehreren Filterpressen, zwischen welchen beiden Apparaten eine schnell fördernde Schlammpresspumpe eingeschaltet ist, wobei für einen gegebenen Flüssigkeitsinhalt des Fällapparates der Filterpressenfassungsraum so bemessen wird, dass eine Aufarbeitung der vollen Charge unter Erzielung von harten und gut ausgepressten Schlammkuchen in den Räumen der Filterpresse ermöglicht ist, wobei die Abpressung in abgeschlossener Chargenarbeit unter mit der allmählichen Entleerung des Fällerinhaltes sich steigerndem Pressdruck durch die Wirkung der schnell fördernden Schlammpresspumpe beschleunigt stattfindet.

Zuckerkalkgewinnungsapparat von C. Steffen (D. R. Gebr. M. Nr. 198368) in der Combinationsanordnung zweier oder mehrerer Apparatsätze, bestehend je aus einem Zuckerkalk-Fällapparat und einer für dessen Chargenaufarbeitung bemessenen Filterpresse in wechselbarer Verbindung mit einer gemeinsamen, schnell fördernden Schlammpumpe zu dem Zwecke, den Flüssigkeitswechsel zwischen dem Fäller und der Filterpresse jedes Apparatsatzes herbeiführen zu können und eine Aufarbeitung der vollen Charge unter Erzielung von harten und gut ausgepressten Schlammkuchen in den Räumen der Filterpresse zu ermöglichen, wobei die Abpressung in abgeschlossener Chargenarbeit unter mit der allmählichen Entleerung des Fällerinhaltes sich steigerndem Pressdruck durch die Wirkung der schnell fördernden Schlammpresspumpe beschleunigt stattfindet.

Absperrschieber an Osmoserahmen nach L. Fuchs (D. R. P. Nr. 136791).

Zur Herstellung von Melassefutter wird nach A. Schmid (D. R. P. Nr. 142352) Melasse mit den getrockneten Wurzeln der Rübensaatpflanze gemischt.

Melassedauerfutter aus Samenrübenstroh empfiehlt W. Rosam (Oesterr. Zucker. 1903, 947).

Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus Magermilch und Melasse von E. Ring (D. R. P. Nr. 146798) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die sterilisirte Magermilch auf eine 45° nicht wesentlich übersteigende Temperatur erhitzt und bei dieser Temperatur die Eiweissstoffe durch Zusatz einer Säure bez. eines Säuerungsmittels ausfällt, die auf diese Weise erhaltenen, von der anhängenden Flüssigkeit mechanisch mehr oder weniger befreiten Eiweissstoffe zu einer möglichst lockeren Masse zerkleinert und diese mit Melasse und eventuell mit Fett und anderen Futterstoffen innig mischt.

Verdaulichkeit der Füllstoffe für Melasse. Nach O. Kellner (Landw. Presse 39, 832) ist Torfmehl unverdaulich. Mowramehl hat kaum den Werth des geringwerthigsten Strohes, und Kaffeeschalen haben überhaupt keinen Nährwerth, denn die geringe Menge verdaulicher Stoffe reicht nicht einmal aus, um den Aufwand der

Thiere beim Kauen und bei der Verdauung zu bestreiten; ebenso wenig sind die Erdnusshülsen zu den Futtermitteln zu rechnen. Der Nährwerth der Cacaoschalen liegt zwar etwas höher als derjenige der Erdnusshülsen, der Kaffeeschalen und des Mowramehles, geht aber kaum über den des Winterhalmstrohes hinaus. Die Versuche zeigen, welch' werthloses Material in manchen Melassemischfuttermitteln anzutreffen ist.

Zur Verwerthung von Melasseschlempe wird nach H. Schrader (D. R. P. Nr. 141564) die auf etwa 1,4 spec. Gew. concentrirte Flüssigkeit mit der zur Bindung des Alkalis erforderlichen Menge Schwefelsäure warm versetzt, worauf die von dem ausgeschiedenen Alkalisulfat getrennte erkaltete Flüssigkeit nach nochmaliger Krystallisation sowie nach Ausfällung der Schwefelsäure mit Entfärbungsmittel behandelt wird. 500 k Schlempe von 1,255 spec. Gew. mit 9,7 Proc. auf Kalium bez. 17,16 Proc. auf Potasche oder 21,64 Proc. auf Kaliumsulfat berechnetem Alkali werden zunächst auf etwa 370 k, d. i. etwa 1,4 spec. Gew. eingedickt und dann unter kräftigem Rühren mittels mechanischen Rührwerks innerhalb ungefähr einer Stunde mit 66,2 k Schwefelsäure von 92,1 Proc. H_2SO_4 zusammengebracht, indem man die Schwefelsäure in die bewegte Schlempe langsam einfliessen lässt. Die Anfangstemperatur soll etwa 30°, die Endtemperatur etwa 70° betragen. Es scheidet sich schwefelsaures Kalium feinkörnig aus. Man trennt die Flüssigkeit von der Ausscheidung, saugt die Krystalle ab oder schleudert sie aus und lässt die Flüssigkeit, welche nur noch etwa 1,7 bis 2 Proc. Kalium enthält, in offenen Kästen aus Holz oder dgl. mehrere Tage warm stehen, wodurch sich noch weitere Mengen Kaliumsulfat abscheiden, was auch durch Eindicken bei Temperaturen bis zu 100° oder auch durch sog. Ausfrieren ausgeführt werden kann. Die verbleibende saure Flüssigkeit (etwa 340 k), die noch etwa 1,5 Proc. Kalium und 1 Proc. Schwefelsäure enthält, wird mit directem Dampf aufgekocht, event. unter Zusatz von noch etwa 200 k Wasser, um leichtflüssiger zu werden, und eine Zeit lang zur Entfernung riechender Bestandtheile mit Wasserdampf behandelt, darauf heiss mit 6,8 k Baryumcarbonat zur Fällung der Schwefelsäure versetzt und dann filtrirt. Zu dem noch heissen Filtrat wird Knochenkohle bez. Blutkohle gegeben und gekocht. Nach etwa 2 Stunden wird filtrirt und die verbleibende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch und Geschmack ist zu weiterer Verwendung direct geeignet. Man kann die Säure als Zusatz zu Futtermitteln, als Zusatz zu Speisen u. dgl., als Ersatz von Fruchtäthern u. dgl., als Ersatz der Weinsäure und der Milchsäure in der Färberei und Druckerei benutzen. Die Anwendung der Säure in der Färberei und Druckerei geschieht in der gleichen Weise wie die Verwendung der Weinsäure und Milchsäure.

Reinigen von Zuckersäften. Nach M. Kowalski (Oesterr. Pat. 1901, Nr. 14041, ausgegeben Nov. 1903) wird nach dem Verdünnen der Abläufe bez. Sirupe oder Melassen zu der Consistenz

von 40 bis 60 Bx. denselben je nach der Reinheit der Abläufe weniger oder mehr rohes oder reines Phenol zugemischt. Lösungen von höherer Reinheit bedürfen weniger, solche von niedriger Reinheit mehr Phenol. Darauf wird die Masse in einem Emulsator oder in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe gehörig durchgerührt. Nachdem die Mischung gut emulgirt ist, wird sie mit Säuren, vorzugsweise mit schwefeliger oder hydroschwefeliger Säure im Rührwerk behandelt. Bei Behandeln mit schwefeliger bez. hydroschwefeliger Säure wird die im Rührwerk enthaltene Flüssigkeit gründlich durchgerührt, um eine innige Berührung der letzteren mit dem Phenol und der Säure herbeizuführen. Das Schwefeln der Mischung erfolgt bei einer Temperatur von 35 bis 50°, und zwar so lange, bis die Entfärbung einen genügenden Grad erreicht hat, ohne Rücksicht auf die dabei hervortretende saure Reaction. Nachdem die Flüssigkeit geschwefelt und durchgemischt worden ist, wird das Phenol aus derselben in geeigneten Separatoren abgesondert. Dasselbe enthält dann eine grosse Menge der in den Abläufen (oder Melassen) befindlichen Nichtzuckerstoffe. Die so gereinigten Melassen werden entweder in Verdampfapparate zurückgebracht, oder im Vacuum gekocht. Die mit Phenol behandelten Flüssigkeiten sind vor der Inversion geschützt. Das Phenol wird durch einfache Destillation oder durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Bildung von Phenolaten regenerirt. — Statt mit rohem oder reinem Phenol können auch die Melassen mit Lösungen von Phenol in Benzin, Petroleum, Toluol o. dgl. behandelt werden, wodurch eine intensivere Wirkung erzielt wird, als mit Phenol allein. — Anstatt Phenol können auch die mehrwerthigen Oxybenzole oder deren Kernsubstitutionsproducte, die die Gruppen Ce, Br, SH, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, OH, COOH, SO_2H, und SO_3H enthalten, in Verwendung kommen, oder statt der vorerwähnten Kernsubstitutionsproducte verwendet werden, bei welchen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe oder -Gruppen durch CH_3, C_2H_5, C_6H_5, SO_3H, CO — CH_3, Na, K, Ca oder der Sauerstoff durch S ersetzt ist (?).

Gewinnung von Glycerin aus Destillationsrückständen vergohrener Massen, wie Schlempe u. dgl. Nach Ch. Sudre (D. R. P. Nr. 141 703) lässt man die vorher angesäuerte Schlempe an den auf höchstens 300° erhitzten Wänden eines luftverdünnten Raumes herabrieseln. Dabei erhält der sich aus der Schlempe entwickelnde Dampf eine kreisende Bewegung und wird gleichzeitig überhitzt, zum Zweck, die mitgerissenen festen Theile abzuscheiden und das Entweichen des übrigen Glycerins aus den wasserfreien Massen zu befördern. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine Vorrichtung, bestehend aus einer senkrechten, innen mit einer festen Spirale versehenen und von aussen durch hinabziehende Feuergase beheizten Destillationssäule. An den unteren Theil derselben schliesst sich vermittels eines Rohres eine zweite kleinere, ebenfalls mit einer Spirale versehene Reinigungssäule an. Von dieser aus werden die gereinigten Gase mittels einer Luftpumpe nach einem Condensator abgesaugt, während die Rückstände

in unter der Destillationssäule und der Reinigungssäule angeordnete Flaschen abfliessen.

Melassenschlempe als Dünger. Nach Düngungsversuchen des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie mit Zuckerrüben ist nach F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1903, 195) Melassenschlempedünger als stickstoffhaltiger Kalidünger zu betrachten, dessen Kali in seiner Wirkung jenem des schwefelsauren Kali und dessen Stickstoffwirkung jener des Chilisalpeters gleicht, so dass demnach im Melasseschlempedünger den beiden genannten Pflanzennährstoffen kein höherer physiologischer, demnach auch kein grösserer Handelswerth als in den diesbezüglichen bisher gebräuchlichen Handelsdüngern zukommt.

Die Abwässer der Zuckerfabriken[1]) werden in einem Gutachten des Directors der Hamburger Wasserwerke für die Verschlechterung des Elbwassers verantwortlich gemacht (D. Zucker. 1903, 1910). „Im December 1899 um die Weihnachtszeit wurde in Hamburg während etwa einer Woche ein seit Einführung der Filtration bis dahin unbekannter unangenehmer Geruch und Geschmack sowohl des rohen Elbwassers wie des filtrirten Leitungswassers bemerkt und Gegenstand vielfacher Beschwerden des Publicums, ohne dass die Leistung der Filter in bakteriologischer Beziehung sich in nennenswerthem Maasse verschlechtert hatte, indem der Durchschnittskeimgehalt des Gesammtfiltrats von bez. 18 und 17 im October und November auf nicht mehr als 25 im December und dessen höchster Keimgehalt von bez. 35 und 33 auf nicht mehr als 78 Keime in 1 cc gestiegen war. Dieses Vorkommniss hat Anlass zu eingehenden, bis nach Böhmen erstreckten Untersuchungen des Wassers der Elbe und ihrer Zuflüsse seitens des hiesigen hygienischen Instituts gegeben und das Ergebniss dieser Untersuchungen lässt keinen Zweifel darüber, dass die in Hamburg beobachtete Geruch- und Geschmacksveränderung des Elbwassers auf dessen Verunreinigung durch Abflüsse von Rübenzuckerfabriken zurückzuführen und die Ausdehnung der Wirkung dieser Abwässer bis Hamburg aus einer Bedeckung der Elbe mit Eis zu erklären ist, welche die Einwirkung der Atmosphäre auf das Wasser und damit die Oxydation der darin in grosser Menge enthaltenen organischen Stoffe verhindert hat. Die gleiche Calamität hat im December 1902 etwa drei Wochen lang bei eisbedeckter Elbe sich fühlbar gemacht und zu noch viel ausgedehnteren Beschwerden des Publicums geführt als im Jahre 1899. Im Keimgehalt des Wassers ist dieser Zustand in der Weise zum Ausdruck gekommen, dass derselbe im Rohwasser von 850 bis 6800 bez. durchschnittlich 2080 im November auf 2000 bis 21 000 bez. durchschnittlich 8195 im December und im Gesammtfiltrat von 5 bis 58 bez. durchschnittlich 20 im November auf 28 bis 140 bez. durchschnittlich 65 im December gestiegen ist."

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flussverunreinigung, 3. Aufl. (Berlin 1902).

Untersuchungsverfahren. Zuckervertheilung in der Rübe. Nach Zlobinski (C. Zucker. 1903, 1005) zeigen Fig. 22 u. 23 die Rübe, in welcher gleichzeitig die Theile *A* und BB_1 untersucht wurden.

(Gewicht 650 g, Zucker im Safte des Cylinders P. = 17,4 Proc.)

Theile A	Proc. Zucker im Safte	Theile BB_1	Proc. Zucker im Safte
1	10,5	11 (a u. b)	12,3
2	15,0	12 „	16,2
3	16,7	13 „	16,9
4	17,4	14 „	17,0
5	17,6	15 „	17,1
6	18,4	16 „	17,3
7	18,0	17 „	17,5
8	17,9	18 „	17,8
9	17,5	19 „	17,5
10	15,7	20 „	17,3

Sollen die durch Bleiessig in Zuckerlösungen erzeugten Niederschläge in Rechnung gezogen werden? Diese Frage wird von A. Vermehren (C. Zucker. 1903, 59 u. 340), M. Gonnermann (das. S. 265 u. 1200), G. J. Baer (das. S. 316 u. 1248) besprochen, von ersteren verneinend, von letzterem bejahend.

Fig. 22.

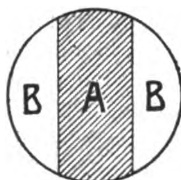
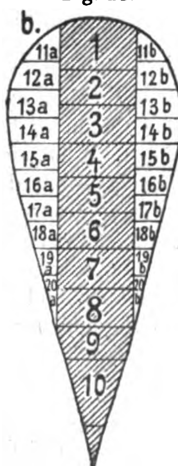


Fig. 23.



Zur Bestimmung der Reinheit des Rübensaftes empfiehlt P. Herrmann (Z. Zucker. 1903, 485) das Verfahren von Krause, — nach G. C. Lichowitzer (das. S. 1006) ist es völlig unbrauchbar.

Zur Bestimmung des wirklichen Reinheitsquotienten in der Rübe empfiehlt A. Rümpler (D. Zucker. 1903, 21) die Markbestimmung im Gooch-Tiegel.

Vorrichtung zur Entnahme von Flüssigkeit aus verschlossenen Gefässen, insbesondere aus Saturateuren, von E. Psenicka (Oesterr. Pat.) ist gekennzeichnet durch ein um seine Achse drehbares horizontales oder nach aussen geneigtes, in einem Gefässe gelagertes Rohr, auf welchem senkrecht zu demselben Röhrenarme von gleichem Inhalte aufgesetzt sind, die in der Drehungsrichtung mit Schöpftrichtern oder Kugelventilen versehen sind, so dass in Folge der Drehung des Ausflussrohres die zu diesem senkrechten Röhrchen die Flüssigkeit an verschiedenen Stellen des Gefässes auf-

nehmen, welche dann durch das Abflussröhrchen nach aussen abfliesst. (Oesterr. Zucker. 1903, 420.)

Probenehmer für Saturateure mit einem hohlen, die Probe aufnehmenden drehbaren Schwenkarm, der sich innerhalb des die Untersuchungsflüssigkeit aufnehmenden Gefässes befindet, und dessen Inhalt sich beim Aufdrehen eines Hahnes nach aussen entleert, von C. Gerhardt (D. P. R. Nr. 139809 u. 139810), ist dadurch gekennzeichnet, dass der Schwenkarm von aussen durch Bewegung eines im Gehäuse befindlichen Kükens, das zweckmässig mit einem zugleich als Gegengewicht zum Schwenkarm dienenden Fusstritthebel verbunden ist, in die hochgelegene Ausflussstellung gedreht werden kann.

Die Abhängigkeit des Temperaturcoëfficienten der specifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur und der Wellenlänge bestimmte O. Schonrock (Z. Zucker. 1903, 650)

für	Na gelb	Hg gelbgrün	Hg blau
$\zeta - \beta =$	$-0{,}000469$	$-0{,}000465$	$-0{,}000427$.

Optische Zuckeranalyse. Nach F. G. Wiechmann (Z. Zucker. 1903, 504) beträgt der beobachtete Fehler, welcher durch die Gegenwart des Bleiniederschlages verursacht ist, zwischen 0,05 und 0,98° Ventzke.

Normalgewicht für die Saccharimetrie. Da das Maximum der spec. Rotation des Zuckers, 66,513°, bei $p = 14{,}544$ liegt, empfiehlt Démichel (Bull. Assoc. 21, 287), vorerst das jetzige französische Normalgewicht von 16,29 g beizubehalten, für das $\alpha_D = 66{,}510^\circ$ beträgt; für 20 g und 26 g hätte man nur 66,502 bez. 66,466.

Das optische Drehungsvermögen der Glutaminsäure aus Melasseabfalllaugen wurde von K. Andrlik nach einem Vortrag auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie bei 20° zu $\alpha_D = 12{,}04^\circ$ gefunden. Dieses Drehungsvermögen wird von anorganischen und organischen Säuren, wie von Alkalien beeinflusst. Starke Säuren bewirken in steigender Concentration eine steigende Rechtsdrehung, schwache Säuren, wie z. B. Borsäure, Essigsäure u. s. w., verändern diese Activität fast gar nicht. Basen rufen zuerst eine Veränderung der Rechtsdrehung in Linksdrehung hervor, deren Maximum mit der Bildung des sauren Salzes eintritt. Weitere Mengen von Basen verwandeln dann die Linksdrehung wiederum in eine Rechtsdrehung. — Derselbe (Z. Böhmen 27, 162) bespricht die Gewinnung und Eigenschaften des Betains.

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Zuckerabläufe untersuchte F. Ehrlich (Z. Zucker. 1903, 809). Dessauer Melasseschlempe enthält 1 bis 2 Proc. Leucin und Isoleucin; letzteres ist ein stark optisch wirkender Nichtzucker. Bedenkt man, dass ebenso wie das Leucin und alle Monoamidosäuren auch das Isoleucin weder durch wässerigen noch durch alkoholischen Bleiessig aus seinen Lösungen abzuscheiden ist, so erscheint es einleuchtend, dass gerade solche

Substanzen es sind, welche die manchmal gefundenen merkwürdigen Analysendifferenzen bei Rohrzucker- und Raffinose-Bestimmungen namentlich in Melassen und Abläufen und die oft beobachteten bisher wenig erklärten abweichenden Drehungserscheinungen in diesen Producten hervorrufen können. So wird allein schon aus dem so leicht wechselnden Drehungsvermögen eines Nichtzuckers wie des Isoleucins, das sich ja zum Theil geringer, zum Theil stärker ausgeprägt, auch bei allen anderen Mono- und Di-aminosäuren aus Eiweisskörpern mit alleiniger Ausnahme des Glykokolls findet, die Thatsache zu erklären sein, dass bei der Polarisation der Melassen nach der Clerget'schen Methode durchschnittlich immer 1 Proc. Rohrzucker weniger gefunden wird wie durch directe Polarisation auch in Fällen, wo nur sehr geringe Mengen Invertzucker vorhanden sind.

Die Bestimmung der einzelnen Stickstoffformen in den Säften der Zuckerfabrikation bespricht Bresler (D. Zucker. 1903, 89).

Rübencymase, welche bei der intermolecularen Athmung der Rüben eine wichtige Rolle spielt (S. 220), untersuchten J. Stoklasa und F. Czerny (Ber. deutsch. 1903, 622). 10 k Zuckerrüben wurden mit einer 0,5proc. Sublimatlösung 30 bis 35 Minuten lang sterilisirt, abgespült und mehrere Tage lang in einem mit sterilisirtem Wasser gefüllten, nach aussen hin durch Quecksilber abgeschlossenen Cylinder unter zeitweiligem Durchleiten von reinem Wasserstoffgas aufbewahrt. Es trat dann bereits innerhalb 24 Stunden energische Gährung ein, die sich durch starke Schaumbildung an der Oberfläche der Flüssigkeit im Cylinder kennzeichnet. Nach 5 bis 10 Tagen wurden die Zuckerrübenwurzeln zerrieben, die so erhaltene Breimasse mittels der hydraulischen Presse unter einem Drucke von 300 Atm. gepresst und die erhaltene Flüssigkeit durch Leinwand filtrirt. Der nach vollendeter anaërober Athmung auf diese Weise gewonnene Saft wurde in einem langen engen Cylinder mit absolutem Alkohol und Aether versetzt. Nach Abscheidung des directen Niederschlages (zumeist aus Eiweissstoffen bestehend, welche 3,5 bis 5 Proc. Stickstoff enthielten), die in wenigen Minuten erfolgte, wurde die Flüssigkeit augenblicklich abgehebert und stets das abgezogene Quantum von Alkohol durch Aether ersetzt. Nach Durchschüttelung mit Aether wurde die Flüssigkeit über dem Niederschlage abgezogen, in einem geräumigen Filter rasch filtrirt und in einem Luftstrome von 25 bis 30° schnell getrocknet. An Niederschlag wird verhältnissmässig wenig gewonnen, da schleunig operirt und derselbe vom Alkohol und Aether durch rasche Decantation befreit werden muss. Der Niederschlag enthielt keinerlei pflanzliche Zellen. Die ganze Operation musste vor Allem möglichst schnell und bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden. Brachte man den erhaltenen Niederschlag mit Glykose- oder Fruktose-Lösung zusammen, so trat besonders bei einer Temperatur von 30° augenblickliche, stürmische Gährung auf, als deren Hauptproducte stets Kohlensäure und Alkohol nachzuweisen waren.

Betasterin, den unverseifbaren Bestandtheil des in der Zuckerrübe enthaltenen Fettes, untersuchte A. Rümpler (Ber. deutsch. 1903, 975).

Betriebscontrole in den Rohzuckerfabriken bespricht A. Gröger (Oesterr. Zucker. 1903, 44 u. 603). Darnach hat man stets die vorläufige Verlustberechnung bis zur ersten Füllmasse durch eine zweite Zusammenstellung, in welcher statt dieser die gesammten, aus ihr erhaltenen Rohzucker und die Melasse eingesetzt erscheinen, zu ergänzen und zu berichtigen. Ausserdem wird man hierdurch auch in den Stand gesetzt, die Analysen und noch mehr die Abwagen, bez. Messungen der einzelnen Producte controliren zu können. Der im Erstproduct und in der Füllmasse II. Product enthaltene Zucker muss zusammen dem in der ersten Füllmasse ausgewiesenen entsprechen, derjenige im Zweitproduct und in der dritten Füllmasse dem der zweiten Füllmasse, und endlich der des Drittproductes und der Melasse in Summe demjenigen der Füllmasse III. Product. — Aus dem Zuckergehalte des Rohsaftes und dem der frischen Schnitte lässt sich unter Berücksichtigung der bei der Diffusion in Schnitten und Ablaufwasser nachgewiesenen Verluste die thatsächliche Grösse des Saftabzuges ermitteln. Dieselbe ist mit der vom Betriebe angegebenen zu vergleichen, und im Falle einer andauernden, bemerkenswerthen Differenz zwischen beiden Zahlen der Ursache hiervon auf den Grund zu gehen. Zu einer Feststellung etwaiger unbestimmter Verluste auf der Diffusion jedoch reicht dies nicht aus, weil die übliche Messung des Saftabzuges zu ungenau ist und auch die durchschnittliche Temperatur des Rohsaftes für derartige Versuche genauest ermittelt werden müsste. Für obigen Vergleich aber, der an und für sich schon wichtig genug ist, genügen die bei der gewöhnlichen Controle erhaltenen Daten. — Zur Controle der Saftreinigung bestimmt man den Gehalt an Zucker und Nichtzucker im Rohsaft und Dünnsaft, rechnet die jeweilige Menge des Nichtzuckers auf gleichen Zuckergehalt um und erfährt so den Procentsatz des entfernten Nichtzuckers, d. i. die Saftreinigungswirkung. Eine Quotientenbestimmung im Dünnsaft hat aber in Folge des grossen Einflusses, den schon geringe Beobachtungsfehler auf dieselbe ausüben, wenig Werth. Abgesehen hiervon aber erhält man, je nachdem man die Bestimmung der (scheinbaren) Reinheit in Dünnsaft, Dicksaft oder Füllmasse vornimmt, wegen der verschiedenen Concentration dieser Producte von einander abweichende Zahlen, so dass man am besten nur die Reinheit der Füllmasse ermittelt, auf welche es ja schliesslich auch allein ankommt. Dieselbe repräsentirt auch das beste Durchschnittsmuster und die unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallen bei ihr weniger ins Gewicht. Ferner aber hat jene Feststellung des relativen Nichtzuckerverhältnisses überhaupt nur dann einen Sinn, wenn man in beiden zu vergleichenden Producten den wirklichen Quotienten bestimmt, da die im Rohsaft enthaltenen Nichtzuckerstoffe ihrer specifischen Beschaffenheit nach die scheinbare Reinheit, bez. die Dichte in ganz anderer Weise beeinflussen, als diejenigen

in den gereinigten Producten, ein Vergleich daher hier nicht thunlich ist. — Bezüglich der Zusammenstellung der Gesammtresultate ist zu betonen, dass es in Betreff des gewonnenen Rohzuckers (aller Producte) nicht genügt, diesen in Procenten der verarbeiteten Rübe anzugeben, bez. die in ihm erhaltenen Zuckerprocente auf Rübe zu berechnen. Es muss vielmehr auch das durchschnittliche Rendement desselben in entsprechender Weise zum Ausdruck kommen und wird man zu diesem Zwecke entweder die ganze Rohzuckermenge jedesmal auf solchen von 88 Rendement umzurechnen haben, oder aber, man gibt direct das in ihm enthaltene Rendement in Procenten auf Rübe an. Nur so ist ein Vergleich von Jahr zu Jahr, auch in Bezug auf die Ausbeute aus Füllmasse, möglich.

Zur Bestimmung des Zuckers in ausgelaugten Schnitzeln werden nach K. E. Skarblom (C. Zucker. 1903, 1226) 52,1 g zerkleinerte Schnitzel im 201,5 cc Kolben mit kochendem Wasser bis $^5/_6$ des Kolbeninhaltes übergossen, 1 Minute lang tüchtig umgeschüttelt, 6 cc Bleiessig zugesetzt und $1^1/_2$ cc über die Marke aufgefüllt. Darauf wurde sofort und rasch abgekühlt, bis auf die Marke aufgefüllt, wieder 1 Minute lang gut durchgemischt und darnach gleich filtrirt und das Filtrat im 400 mm-Rohr polarisirt. Die Hälfte des Polarisationsbetrages gibt den Zuckergehalt an.

Als vereinfachtes Verfahren der Zuckeranalyse schlägt Aulard (Bull. chim. 21, 172) vor, die Polarisation und den Wassergehalt des Rohzuckers zu bestimmen; aus der Differenz ergibt sich der Gesammt-Nichtzucker, und da in einer gut ausgearbeiteten Raffineriemelasse von 60 Reinheit auf 60 Zucker der Trockensubstanz 40 Gesammt-Nichtzucker kommen, so lässt sich ohne Weiteres berechnen, wie viel Zucker in die Melasse übergehen wird, und wie viel also als Raffinade gewonnen werden kann. Ist reducirende Substanz zugegen, so wird ihr Betrag dem des Rohrzuckers zugezählt, da diese Stoffe nicht nur der Krystallisation nicht schaden, sondern vielmehr statt Rohrzucker in die Melasse übergehen.

Phenolphtaleïn-Alkalität des Zuckers. Nach O. Köhler (D. Zucker. 1903, 155 u. 283) geht die Alkalität des Rohzuckers bei langem Lagern nicht nur sehr zurück, sondern verwandelt sich in Phenolphtaleïnacidität. Gerade die Fabriken, welche während der ganzen Betriebszeit ausgesprochen alkalischen Zucker geliefert haben, dagegen im Frühjahr bez. Sommer nur phenolphtaleïnsauren Zucker zur Ablieferung bringen konnten, sind die besten Beweise für die Behauptung, dass auch stark alkalischer Zucker bei langem Lagern phenolphtaleïnsauer werden kann. — Kruse (das. S. 247) macht Bemerkungen dazu.

Die Bewerthung des Sand- und Krystallzuckers im internationalen Handel besprach Strohmer (Oesterr. Zucker. 1903, 548 u. 775). Nach zahlreichen Untersuchungen österreichischer Zucker schwankt

der Wassergehalt	von	0,01	bis	0,69	Proc.
die directe Polarisation	„	99,10	„	99,95	„
der Aschengehalt	„	0,01	„	0,10	„
der organische Nichtzucker	„	0,02	„	0,29	„
das Aschenrendement	„	99,00	„	99,90	„
die nach Herzfeld ermittelte Kupferausscheidung	„	18 mg	„	59 mg	

Als Verbrauchsweisen für Sand- und Krystallzucker kommen in Betracht: 1. die Verwendung im Raffineriebetrieb; 2. der directe Consum als Nahrungsmittel und 3. der Verbrauch als Rohmaterial für die Herstellung verschiedener zuckerhaltiger Nahrungs- und Genussmittel. — Für die Verwendung im Raffineriebetriebe kommen naturgemäss meist nur solche Sorten in Betracht, welche für die anderen Gebrauchsarten mehr oder weniger ungeeignet und daher verhältnissmässig noch reich an Nichtzuckerbestandtheilen sind. Schon aus letzterem Grunde sollte Sandzucker für Raffineriezwecke nur auf Grund der chemischen Analyse gehandelt werden. — Für die Bewerthung von Sand- und Krystallzucker zum Zwecke des directen Verbrauchs werden die Höhe des Zuckergehaltes, die Unveränderlichkeit des Productes und seine leichte Löslichkeit sowie das Freisein von schädlichen Nebenbestandtheilen das Entscheidende sein. In zuletzt genannter Beziehung wäre mit Rücksicht auf eine allenfallsige Einführung der verschiedenen Baryt- und Bleiverfahren auf diese Stoffe Bedacht zu nehmen. Sobald die Producte in den Kleinhandel treten, wird man auch das Vorkommen von Verfälschungen im Auge behalten müssen und kommen in dieser Beziehung namentlich bei den feinkörnigen Sorten betrügerische Mehlzusätze in Betracht. Bei Verwendung von Sand- und Krystallzucker stellt die Fabrikation der Schaumweine, ferner die Erzeugung feiner Liköre sowie die Gewinnung von condensirter Milch und der verschiedenen Kindermilchpräparate die höchsten Anforderungen an die Qualität des zu verwendenden Zuckers und soll dieselbe jener des reinsten Kandiszuckers nahekommen. Die hierzu geeigneten Zuckersorten müssen frei von jeder künstlichen Färbung sein und sollen dieselben die möglichst geringste Menge organischen Nichtzuckers enthalten, da gerade dieser Geschmack und Geruch des fertigen Productes in erster Richtung beeinflusst. Auch für die Aufbesserung saurer Weinmoste, namentlich bei der Erzeugung feinblumiger Tafelweine, wird ein möglichst niederer Gehalt an Nichtzucker organischer Natur zu beanspruchen sein. Selbstverständlich wird aber auch die Aschenmenge ein bestimmtes Maass nicht überschreiten dürfen, da dieselbe zum grössten Theil aus Alkalien besteht und daher ebenfalls den Geschmack mehr oder weniger beeinflussen kann. — Für die verschiedenen Milchpräparate ist von den zu ihrer Herstellung verwendbaren Zuckersorten ein möglichst geringes Kupferreductionsvermögen zu verlangen. Bei Untersuchung von für die Fabrikation von condensirter Milch als brauchbar befundenen Krystallzuckersorten wurden bei 20 Proben nachstehende Grenzwerthe gefunden:

Polarisation	99,80 bis 99,95 Proc.
Wasser	0,01 „ 0,06 „
Asche	0,01 „ 0,07 „
Organischer Nichtzucker	0,02 „ 0,08 „
Kupferausscheidung	21 „ 33 mg

Die Zuckerwaarenfabrikation im engeren Sinne oder die Kanditenerzeugung beansprucht vor allem solche Sand- und Krystallzuckersorten, welche sich beim Bonbonskochen und der Bereitung von Läuterzucker nicht karamelisiren, da Karamel die gewonnenen Producte bitter macht. Es sucht der Zuckerwaarenfabrikant die Ursache der leichten Karamelisirung in einem sog. „Säuregehalt" des Zuckers, weshalb auch als „säurehaltig" erkannter Zucker in der Bonbonküche unter Zusatz von sog. „Hygropin", ein Präparat, welches aus reinen kohlensauren Alkalien besteht, verkocht wird. Für die Kanditenfabrikation bestimmte Sand- und Krystallzuckersorten werden demnach eine deutliche Lakmusalkalität zeigen müssen und sich beim Schmelzen mit Wasser bei etwa 110° nicht gelb oder gar braun färben dürfen.

Werthschätzung des Krystallzuckers für Raffinadefabriken. Nach M. K. Wasilieff (Z. Zucker. 1903, 1157) muss die Raffinerie vor allen Dingen folgendes feststellen. 1. Wirkliche Polarisation des Krystallzuckers bedingt durch die Anwesenheit von krystallisirendem Zucker bez. Procentgehalt an letzterem. 2. Gehalt an Feuchtigkeit in Verbindung mit dem Grund ihrer Entstehung. 3. Die Menge des Nichtzuckers im Verein mit seinen Melasse bildenden und färbenden Eigenschaften.

Inversionsversuche. Nach C. Kullgren (Z. Zucker. 1903, 345) gibt die Inversion nur durch Erhitzung einen immer zunehmenden Inversionscoëfficienten. Dasselbe Verhältniss tritt bei Inversion durch die meisten Salze (von schwachen Basen und starken Säuren) ein. Als Grund hierfür ist angegeben worden, dass der Rohrzucker und noch mehr der Invertzucker als Säuren wirken. Diese Erklärung zeigte sich unzulänglich. Durch erneute Versuche wurde gezeigt, dass bei Inversion nur durch Erhitzen auf 100° eine Zersetzung des Invertzuckers stattfindet, wobei Säure gebildet wird, deren Concentration nahezu proportional der Invertzuckermenge ist. Bei der Inversion durch Salze wird auch Säure gebildet, wodurch der Inversionsverlauf beschleunigt wird. Je mehr hydrolysirt das Salz ist, um so geringer ist die relative Zunahme des Inversionscoëfficienten.

Maassanalytische Invertzuckerbestimmung. F. Stolle (C. Zucker. 1903, 1271) titrirt das überschüssige Kupfer mit Cyankalium, M. Buisson (Bull. Assoc. 20, 429) jodometrisch.

Die Bestimmung der Saccharose, Raffinose und des Invertzuckers bespricht ausführlich Grzybowski (D. Zucker. 1903, 1929), — D. Davoll (das. S. 1041) die Raffinosebestimmungen.

Zuckerbestimmungen mit Fehling'scher Lösung. Nach G. Sonntag (Arb. Gesundh. 19, 447) geschieht die gewichtsanalytische Bestimmung des Kupferoxyduls entweder durch Wägung nach Trocknen bei 75 bis 100° oder nach vorheriger Reduction im Wasserstoffstrome oder durch Methylalkohol und Wägung als metallisches Kupfer. Zur Prüfung dieser Methoden wurde das abgeschiedene Kupferoxydul im Asbeströhrchen gesammelt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen, dann wurde das Oxydul im Wasserstoffstrome reducirt und als Metall gewogen, ferner das gebildete Wasser in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr absorbirt und ebenfalls gewogen. Beide Methoden ergaben übereinstimmende Werthe für den Sauerstoffgehalt des Oxyduls. Die maassanalytischen Methoden zur Bestimmung des Kupferoxyduls ergaben eine grosse Genauigkeit bei der Oxydation mittels Ferriammoniumsulfates und Schwefelsäure und Rücktitration mit Permanganat. Die directe Oxydation mit Permanganat und Rücktitration der nicht verbrauchten Menge durch Oxalsäure ergab keine guten Resultate, ebensowenig die Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd und Rücktitration mit Permanganat.

Zur Bestimmung des Zuckers in Condenswässern wird das Wasser aus den damit gefüllten Proberöhrchen so vollständig ausgegossen, dass bei Zurückbringen des Röhrchens in die normale Lage nur ein kleiner Tropfen von 0,1 bis 0,2 cc sichtbar bleibt. In das Rohr werden vorsichtig 1 bis 2 Tropfen 4proc. alkoholische α-Naphtollösung zu dem Wasser gegeben, dann 15 bis 20 Tropfen concentrirte chemischreine Schwefelsäure zugesetzt und sogleich umgeschüttelt. Eine innerhalb einer halben Minute auftretende violette Färbung zeigt Zucker an. Auch in dieser Form der Ausführung ist die Reaction sehr empfindlich und zeigt immer noch 1 : 100 000 Zucker in der Flüssigkeit durch eine schwache Färbung an.

Statistik.

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres 1. August 1902 bis 31. August 1903.

Nach Anlage H der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 werden in den nachstehenden Uebersichten für das Betriebsjahr 1902/1903 die Ergebnisse der Zuckergewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet veröffentlicht. Mit dem Inkrafttreten der neuen Zuckersteuer-Ausführungsbestimmungen (Bundesrathsbeschluss vom 18. Juni v. J. § 472 der Protocolle) hat sich eine Verlegung des Betriebsjahres auf die Zeit vom 1. September bis 31. August vollzogen. Aus diesem Anlass wurde in das Betriebsjahr 1902/1903 noch der Monat August 1903 eingerechnet, so dass die Statistik den Zeitraum von 13 Betriebsmonaten umfasst, während für das Vorjahr die endgültigen Ergebnisse des Betriebsjahres 1901/1902 (1. August 1901 bis 31. Juli 1902) eingestellt sind. Von einer Feststellung der Ergebnisse für die Zeit vom 1. August 1902 bis 31. Juli 1903 wurde abgesehen, weil durch die Aenderung der Gesetzgebung die Vergleichbarkeit mit den Vorjahren ohnedies gestört ist. (Vgl. J. 1902, 361.)

Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	Es sind im Betriebsjahre 1902/03 (1. Aug. 1902 bis 31. Aug. 1903) Rohe Rüben	Rohsucker	Verbrauchszucker	Zucker- im Ganzen	Hiervon der Osmose
						a) Rüben-
Ostpreussen	3	494 980	—	—	—	—
Westpreussen	19	6 237 611	8 442	—	—	—
Brandenburg	14	4 665 848	2 333	—	—	—
Pommern	11	5 377 018	3 870	—	—	—
Posen	20	12 898 775	7 155	—	—	—
Schlesien	56	14 687 055	725 142	1 666	22 178	5 000
Prov. Sachsen	112	30 612 400	211 749	287	—	—
Schleswig-Holstein	1) 3	184 700	505	—	—	—
Hannover	43	9 599 965	14 796	10	—	—
Westfalen	5	1 088 216	925	—	—	—
Hessen-Nassau	2) 4	534 210	48 897	6 268	—	—
Rheinland	10	3 685 435	213 353	—	52 396	—
Königreich Preussen	300	90 066 208	1 236 667	8 231	74 574	5 000
Bayern	3	641 800	7 382	—	—	—
Sachsen	4	1 256 516	16 555	161	—	—
Württemberg	4	804 041	129 865	46 474	—	—
Baden und Elsass-Lothringen	2	500 920	142 047	7 418	—	—
Hessen	5	1 398 911	16 690	14 019	—	—
Mecklenburg	12	4 375 048	8	—	—	—
Thüringen	7	1 740 823	—	—	—	—
Braunschweig	32	6 206 908	16 369	—	11 188	11 188
Anhalt	24	5 718 601	13 604	—	—	—
Zusammen 1902/1903 3)	393	112 709 776	1 579 187	76 303	85 762	16 188
Dagegen 1901/1902 4)	395	160 128 668	1 419 841	77 797	211 588	26 685
						b) Zucker-
Westpreussen und Pommern	2	—	1 248 575	22	—	—
Schlesien	2	—	311 936	—	—	—
Prov. Sachsen	9	—	5 622 748	3 184	—	—
Schleswig-Holstein	2	—	1 080 841	2 496	—	—
Hannover	2	—	19 600	265	—	—
Westfalen	2	—	28 876	—	—	—
Rheinland	8	—	668 796	12 256	—	—
Königreich Preussen	27	—	8 981 372	18 223	—	—
Bayern	2	—	1 058 842	—	—	—
Sachsen	2	—	7 412	32 566	—	—
Braunschweig	5	—	482 414	13 089	—	—
Hamburg	6	—	8 355	15	—	—
And. Bundesstaaten (Baden, Thüringen, Anhalt)	3	—	1 023 995	—	—	—
Zusammen 1902/1903 3)	45	—	11 562 390	63 893	—	—
Dagegen 1901/1902 4)	46	—	10 536 982	56 971	—	—
					c) Melasse-Ent-	
Königreich Preussen (Schles., Sachsen, Hannover)	3	—	67 932	--	1 338 922	—
Andere Bundesstaaten (Braunschweig, Thüringen, Anhalt)	3	—	22 746	87 249	1 517 318	—
Zusammen 1902/1903 3)	6	—	90 678	87 249	2 856 240	—
Dagegen 1901/1902 4)	6	—	72 150	77 109	2 549 185	—
					Zucker-Fabriken	
Im deutschen Zollgebiet 3)	444	112 709 776	13 232 255	227 445	2 942 002	16 188
Dagegen im Vorjahre 4)	447	160 128 668	12 028 973	211 877	2 760 773	23 688

1) Darunter 1 Fabrik ohne Rübenverarbeitung. — 2) Dgl. 2 Fabriken. — 3) 13 Monate umfassend.

(hk Reingewicht.)

verarbeitet worden			Es sind im Betriebsjahr 1902/03 (1. Aug. 1902 bis 31. Aug. 1903) gewonnen worden						
Abläufe wurden entzuckert mittels			Rohzucker aller Producte	Verbrauchszucker					
der Elution und Fällung	der Ausscheidung	der Strontian-Verfahren		Krystall-zucker	granulirte Zucker	Brot-zucker	Platten-, Stangen- und Würfel-zucker	gemahlene Raffinaden und Melis	Zusammen (einschl. Zucker-waaren)
sucker-Fabriken.									
—	—	—	68 308	—	—	—	—	—	—
—	—	—	878 681	25 088	—	—	—	7	25 045
—	—	—	591 808	392	59 851	—	—	6 596	66 399
—	—	—	808 488	292	—	—	—	—	292
—	—	—	1 911 111	391	—	—	—	32 081	70 430
—	17 178	—	1 851 901	635	236 496	70 857	125 518	374 195	917 745
—	—	—	4 079 718	241 040	217 674	1	407	59 678	522 603
—	—	—	29 570	721	—	—	—	—	721
—	—	—	1 304 822	82 675	—	—	91	10 255	93 897
—	—	—	76 881	72 360	—	—	—	—	72 360
—	—	—	76 746	38 429	—	—	—	8 300	46 729
—	52 396	—	419 874	68 888	—	3 425	160 298	21 429	276 199
—	69 574	—	12 097 308	525 861	518 521	74 283	286 309	512 541	2 092 420
—	—	—	85 182	667	—	8 046	2 780	3 155	14 881
—	—	—	158 252	292	—	—	—	29 455	33 335
—	—	—	121 188	11 578	—	74 742	84 684	21 607	166 834
—	—	—	3 931	45 884	—	42 851	70 926	31 398	192 799
—	—	—	146 625	64 814	—	—	—	13 969	78 783
—	—	—	579 919	32 103	12 907	—	—	1 636	46 646
—	—	—	262 591	360	—	—	—	—	360
—	—	—	851 050	58 078	—	—	—	—	58 078
—	—	—	684 390	7 580	66 642	32 454	—	18 006	131 084
—	69 574	—	14 990 881	747 212	598 070	238 376	394 699	631 767	2 815 220
21 100	161 800	—	20 176 788	807 491	566 285	291 427	381 815	527 006	2 837 834
Raffinerien.									
—	—	—	15 286	—	627 174	105 285	90 991	281 456	1 109 426
—	—	—	7 151	—	46 782	78 969	13 169	17 276	283 269
—	—	—	37 060	79 789	2 982 984	347 792	603 127	842 159	5 092 284
—	—	—	3 903	205 825	356 708	42 169	189 809	148 743	989 609
—	—	—	—	—	—	—	—	—	17 129
—	—	—	—	—	2 867	—	—	—	24 261
—	—	—	—	91 524	139 180	47 318	149 802	108 806	596 892
—	—	—	63 400	377 088	4 155 695	616 533	1 046 398	1 398 440	8 112 870
—	—	—	—	188 257	—	180 618	438 857	129 316	970 087
—	—	—	—	—	—	989	6	1 840	5) 86 848
—	—	—	1 101	27 217	112 211	125 662	46 155	146 898	462 751
—	—	—	—	—	—	—	—	—	5 979
—	—	—	—	69 044	505 084	70 684	185 119	156 588	948 777
—	—	—	64 501	611 606	4 772 990	994 486	1 666 535	1 828 082	10 537 257
—	—	—	64 090	573 114	4 491 845	950 054	1 418 518	1 552 378	9 545 277
zuckerungs-Anstalten.									
—	—	1 338 922	68 054	315 623	—	—	—	236 689	552 312
—	—	1 517 318	38 506	145 663	—	—	10 188	502 084	688 918
—	—	2 856 240	106 560	461 286	—	—	10 188	738 723	1 241 230
—	—	2 549 185	96 607	357 172	—	—	11 148	675 368	1 071 368
Überhaupt.									
—	69 574	2 856 240	15 160 442	1 330 104	5 366 060	1 227 862	2 071 422	3 198 572	14 598 707
—	161 800	2 549 185	20 337 485	1 737 777	5 058 080	1 241 481	1 806 476	2 754 752	13 454 479

— 4) 12 Monate umfassend. — 5) Darunter Zuckerwaaren 3101 hk.

Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der Betriebe	Dampfmaschinen Zahl	Dampfmaschinen Pferdestärken	An Rüben wurden im Betriebsjahre 1902/1903 (1. Aug. 1902 bis 31. Aug. 1903) verarbeitet t	An Rohzucker wurden gewonnen im Ganzen t	An Rohzucker wurden gewonnen durchschnittlich aus 1 hk Rüben k	Zur Herstellung von 1 k Rohzucker waren Rüben erforderlich k
Ostpreussen	3	39	1 079	49 498	6 831	13,80	7,25
Westpreussen	19	293	8 338	623 761	89 807	14,40	6,95
Brandenburg	14	205	5 456	466 585	66 325	14,21	7,03
Pommern	11	207	6 399	537 701	80 540	14,98	6,65
Posen	20	389	13 212	1 289 877	198 221	15,37	6,51
Schlesien	56	750	19 294	1 468 706	214 462	14,60	6,85
Prov. Sachsen	112	1657	31 607	3 061 240	444 831	14,53	6,88
Schleswig-Holstein	1) 3	23	395	18 470	2 987	6) 14,27	6) 7,01
Hannover	43	610	14 202	959 997	139 434	14,52	6,88
Westfalen	5	74	2 355	108 821	15 581	14,32	6,98
Hessen-Nassau	2) 4	47	845	53 421	7 281	6) 13,74	6) 7,28
Rheinland	10	181	3 809	368 544	51 341	13,93	7,18
Königreich Preussen	300	4475	106971	9 006 621	1 317 641	6) 14,63	6) 6,84
Bayern	3	41	2 010	64 180	9 428	14,69	6,81
Sachsen	4	60	1 381	125 652	17 856	14,21	7,04
Württemberg	4	58	1 125	80 404	12 505	15,55	6,43
Baden und Elsass-Lothringen	3) 2	19	600	50 092	6 786	13,55	7,38
Hessen	5	52	2 234	139 891	20 190	14,43	6,93
Mecklenburg	12	191	5 396	437 505	63 174	14,44	6,93
Thüringen	7	106	2 220	174 082	26 299	15,11	6,62
Braunschweig	32	442	8 942	620 691	89 921	14,49	6,90
Anhalt	24	367	7 141	571 860	81 644	14,28	7,00
Ueberhaupt im deutschen Zollgebiet 1902/1903 4)	393	5811	138020	11 270 978	1 645 444	6) 14,60	6) 6,85
Dagegen 1901/1902 5)	395	5789	134567	16 012 867	2 182 361	13,63	7,34
Mithin 1902/1903 mehr	—	22	3453	—	—	0,97	—
Mithin 1902/1903 weniger	2	—	—	4 741 889	536 917	—	0,49

1) Darunter 1 Fabrik, die lediglich Einwurfzucker verarbeitet hat. — 2) Dgl. 2 Fabriken. — 3) Die badische Fabrik ist mit einer Raffinerie verbunden und stellt nur Verbrauchszucker her. — 4) 13 Monate umfassend. — 5) 12 Monate umfassend. — 6) Hier sind nur die Fabriken mit Rübenverarbeitung in Berechnung gezogen.

Ausfuhr von Zucker nach Bestimmungsländern im Betriebsjahre 1902/1903. (hk Reingewicht.) (Vgl. J. 1902, 363.)

Bestimmungsländer	Sirup und Melasse	Zucker der Klasse a. Ausfuhrzuschusssatz Mark 2,50	Zucker der Klasse b. Ausfuhrzuschusssatz Mark 3,55	Zucker der Klasse c. Ausfuhrzuschusssatz Mark 3,00	Zucker ohne Ausfuhrzuschuss
Hamburg, Freihf.	135	682 795	138 856	6 312	1909
Uebrige deutsche Zollausschlüsse	47	5 183	4 525	28	1
Belgien . . .	10	—	6 126	—	114
Dänemark . .	12 604	169 963	32 807	895	250
Frankreich . .	2 664	—	493	—	52
Grossbritannien .	40 736	2 571 460	4 795 694	54 433	1949
Italien	3	—	228	—	2
Niederlande . .	118	259 646	49 354	674	530
Norwegen . .	6 382	595	330 436	16 064	6
Oesterr.-Ungarn .	171	—	20	—	160
Portugal . . .	—	48 626	16 090	73 437	3243
Russland u. Finnl.	1 369	5	[1]) 519	25	6
Schweden . . .	1 668	146	2 587	50	6
Schweiz . . .	12 775	1 842	324 126	878	23
Spanien . . .	33	—	3 784	26	—
Aegypten . . .	2	—	250	—	—
Kapland . . .	332	58	97 911	240	2

Bestimmungsländer	Sirup und Melasse	Zucker der Klasse a. Ausfuhrzuschusssatz Mark 2,50	Zucker der Klasse b. Ausfuhrzuschusssatz Mark 3,55	Zucker der Klasse c. Ausfuhrzuschusssatz Mark 3,00	Zucker ohne Ausfuhrzuschuss
Uebriges Afrika .	172	2 394	[2]) 71 813	916	19
China u. Hongkong	—	26 579	[3]) 50 084	37 848	10
Japan	—	3 498	178 759	504	—
Brit. Indien[9]) .	—	—	1 981	706	—
Brit. Nordamerika	1129	525 126	9 225	—	—
Ver. St. v. Amerika	770	229 150	12 046	5 060	—
Argentinien . .	—	—	35 493	2 153	—
Chile	—	—	25 138	1 117	—
Columbien . .	—	—	31 444	107	—
Uruguay . . .	1	—	31 577	18 442	—
Uebriges Amerika	7	379	[4]) 14 912	318	2
Brit. Australien .	7	—	964	—	—
Im Uebrigen . .	23	479	[5]) 10 157	3 148	19
Zus. 1902/03 [6]) [7])	81 158	4 527 924	6 277 399	223 381	8 303
Dagegen 1901 bis 1902[8]) . . .	30 682	5 170 496	5 996 345	276 339	2 252

1) Darunter nach Finnland 398 hk. — 2) Darunter nach Marokko 7042 hk, nach Britisch Ostafrika 11860 hk, nach Britisch Westafrika 8981 hk, nach Portugiesisch Ostafrika 29 250 hk. — 3) Darunter nach Hongkong 9062 hk. — 4) Darunter nach Bolivien 6597 hk, Britisch Westindien 3621 hk, nach Peru 1622 hk. — 5) Darunter nach Brit. Mittelmeer-Besitzungen 5341 hk. — 6) Ausserdem Zucker in zuckerhaltigen Fabrikaten (deren Menge 98 653 hk betrug) 28 691 hk, darunter: Liköre (2022) 186 in Fässern und Flaschen, Branntwein in Fässern (1) 0, in Flaschen (2188) 102, künstlicher Honig (5610) 4040, Konditorwaaren (9196) 3063, eingedickte Milch (42 748) 17 247, Früchte in Zucker eingemacht (742) 318, Chokolade (2831) 1519, Chokoladesurrogate 105 (17), Konditorwaaren ganz oder theilweise aus Chokolade oder Chokoladesurrogate (3184) 2180, Invertzuckersirup (26) 19; im Vorjahr (48 753) 20 220 hk. — 7) 13 Monate. — 8) 12 Monate. — 9) Auch Ceylon und Malakka.

Grosshandelspreise von Zucker und Melasse im Betriebsjahre 1902/1903.

(Preise für Rohzucker ohne, für Raffinade mit Verbrauchsabgabe. Mark für 1 hk):

Handels-Plätze und Sorten	1902			1903				Im Durchschnitt	
	August	Oct.	Dec.	Febr.	April	Juni	August	1902/03[4])	1901/02[5])
Rohzucker (88 Proc. Rendement)[1]).									
Braunschweig Korn- . . .	14,40	16,38	18,27	18,43	19,00	18,70	18,60	17,65	15.94
Halle a. S.	14,39	16,13	18,10	18,34	18,77	18,23	—	17,74	15,89
Köln heller Korn-	16,07	17,78	19,85	19,95	20,55	20,05	20,05	19,04	17,53
Magdeburg I. Prod. Korn- .	14,32	16,06	18,18	18,43	18,84	18,50	18,55	17,58	15,81
Stettin	14,75	16,50	18,50	19,10	19,30	18,00	18,75	17,92	16,35
Raffinade[2]).									
Braunschweig ff. Melis (Brot-)	54,93	56,55	58,65	58,86	59,55	59,74	58,80	58,18	56,08
Köln, mit kleinen Etiquettes	55,52	56,85	59,40	59,65	60,15	60,40	60,40	59,18	56,67
Magdeburg I Brot-	55,50	56,92	59,23	59,65	60,15	60,34	59,40	58,76	56,69
Stettin I Brot-	55,25	56,00	58,50	53,75	59,25	59,50	59,25	58,12	56,38
Melasse[3]).									
Magdeburg zu Brennzwecken	2,85	3,00	—	4,35	4,70	—	5,40	4, 11	4,20

1) Ohne Sack, rein Tara, 3 Monat Ziel. — 2) Ohne Fass, Papier für Zucker; Braunschweig und Stettin 3 Monat, Köln und Magdeburg 2 Monat Ziel; in Halle sind Preise nicht festgesetzt. — 3) Ohne Tonne; für Braunschweig und Halle liegen Angaben nicht vor. — 4) Für 13 Monate. — 5) Für 12 Monate.

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des deutschen Zollgebiets. (J. 1902, 365.)

Betriebsjahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: Zahl	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: mit zusammen Pf.	An Rüben wurden verarbeitet hk	In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet hk	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Producte[1]) hk	Zur Herstellung von 1 hk Rohzucker waren an Rüben erforderlich[1]) hk
1883/84	376	3715	46 158	89 181 303	991	9 401 093	9,49
1888/89	396	4363	60 313	78 961 830	1183	9 445 046	8,36
1893/94	405	5256	87 421	106 443 515	1682	13 166 646	8,10
1894/95	405	5324	94 952	145 210 295	1811	17 668 051	8,23
1895/96	397	5320	97 977	116 728 164	1965	15 375 220	7,63
1896/97	399	5446	105 788	137 216 014	1996	17 388 846	7,90
1897/98	402	5563	114 211	136 978 915	2159	17 552 287	7,80
1898/99	402	5630	120 465	121 506 422	2146	16 270 718	7,48
1899/1900	399	5645	126 349	124 393 014	2208	16 912 576	7,37
1900/1901	395	5738	128 772	132 539 089	2268	18 747 150	7,07
1901/1902	395	5789	134 567	160 128 668	2451	21 823 605	7,34
1902/03 (13 Mon.)	393	5811	138 020	112 709 776	2320	16 454 435	6,85

1) Diese Berechnung bezieht sich nur auf die Fabriken, welche Rüben verarbeiten.

Gewinnung, Einfuhr, Ausfuhr, Verbrauch und Abgabenertrag von Zucker.

Betriebsjahre	Es wurde im Ganzen gewonnen, in Rohzucker berechnet	Zur Herstellung von 1 hk Rohzucker waren durchschnittlich an Rüben erforderlich	Einfuhr von Zucker aus dem Ausland, in Rohzucker berechnet	Ausfuhr nach dem Ausland		Zum inländischen Verbrauch sind in den freien Verkehr gesetzt worden in Rohzucker gegen Entrichtung	
				in Rohzucker berechnet	Sirup und Melasse	der Verbrauchsabgabe	der Verbrauchsabgabe und des Eingangszolls
	hk						
1893/1894	13 660 013	7,79	11 641	7 283 224	512 814	5 733 423	5 745 064
1894/1895	18 279 735	7,94	13 784	10 460 432	435 158	6 137 203	6 150 987
1895/1896	16 370 578	7,13	14 215	9 581 284	400 113	7 429 451	7 443 666
1896/1897	18 212 232	7,58	15 325	12 375 214	260 450	5 603 495	5 618 820
1897/1898	18 443 996	7,43	12 988	10 418 012	65 768	7 069 387	7 082 375
1898/1899	17 224 291	7,05	12 003	10 102 977	68 621	7 558 980	7 570 983
1899/1900	17 954 785	6,93	12 389	9 761 645	48 593	8 490 645	8 503 034
1900/1901	19 791 183	6,70	13 473	11 442 503	14 969	7 739 684	7 753 157
1901/1902	23 022 464	6,96	19 195	12 164 864	30 682	7 435 201	7 454 396
1902/1903 (13 Monate)	17 890 700	6,30	21 409	11 791 195	81 158	8 098 119	8 119 528

Verarbeitungskosten und Verwerthung der Zuckerrüben in Deutschland berechnet E. Glanz (Z. Zucker. 1903, 119) nach den Abschlüssen der Actiengesellschaften:

Betriebsjahre	Kosten für 50 k Rüben Pfg.	Verarbeitungskosten für 50 k Rüben Pfg.	Kosten für Rohmaterial und Verarbeitung Mk.	Verwerthung für 50 k Rüben Mk.	Arbeitslohn und Gehalt für 50 k Pfg.	Kosten für Brennmaterial für 50 k Rüben Pfg.
1897/98	89	40	1,29	1,34	10,5	7,5
1898/99	96,5	42,3	1,388	1,51	11,7	7,9
1899/1900	96,45	45,3	1,417	1,50	12,25	8,75
1900/1901	101,4	42,3	1,437	1,54	11,7	9,46
1901/1902	88	38,7	1,267	1,286	11	9,35

Fabrikationsverfahren der deutschen Zuckerfabriken. Das Centralbl. f. Zuckerind. entnimmt Zabel's Adressbuch für 1903/04 folgende Angaben betr. die deutschen Rübenzuckerfabriken:

Zur Scheidung wenden 192 Fabriken Trockenkalk, 189 Kalkmilch an und in den 9 mit Melasseentzuckerung arbeitenden Fabriken wird Saccharat allein oder mit Kalkmilch angewendet. Das Verfahren Kuthe-Anders wird nicht mehr benutzt. Für die Saturation nehmen 24 Fabriken nur Kohlensäure, alle anderen Kohlensäure und schweflige Säure. Zur Filtration des Dünnsaftes und Dicksaftes gebrauchen 24 Fabriken (fast nur solche, die Verbrauchszucker herstellen) Knochenkohle, gegen 49 in 1895/1896. Die übrigen Fabriken haben Filterpressen oder mechanische Filter, wobei den Säften häufig Filtermaterialien zugesetzt werden, und zwar gebrauchen: (die Zahlen aus 1895/96 sind in Klammer beigesetzt) Kiesfilter 17 (31), Abraham-Sandfilter 3 (0), deutsche Sandsäulenfilter 1 (0), Holzwolle 23 (21), Kork 1 (4), Soxhletmasse 1 (1), Silicatfilter 1 (0), Stentzelfilter 1 (0), Claritasfilter 45 (1). Wellblechfilter 10 (13), Danekfilter 11 (0), Hordenfilter 4 (1), Beutelfilter 4 (1), Excelsiorfilter 2 (0), Ehrensteinfilter 1 (1), Niederdruckfilter 1 Fabrik.

Es verdampfen:	1903/04 Zahl der Fabriken	1895 Zahl der Fabriken
im Zweikörper	2	15
„ „ mit Saftkocher	1	1
„ Dreikörper	117	145
„ „ mit 1 Saftkocher	62	82
„ „ „ 2 Saftkochern	4	0
„ Vierkörper	101	84
„ „ mit 1 Saftkocher	86	55
„ „ „ 2 Saftkochern	11	0
„ Fünfkörper	3	2
„ „ mit Saftkocher	0	1
	387	385

Für die Füllmassenverarbeitung werden angewandt:

	Zahl der Fabriken	
	1903/04	1895/96
Kästen (grosse oder kleine)	75	161
Sudmaischen (offene und geschlossene) .	254	109
Krystallisatoren nach Bock	18	9
" " Huch	42	18
" " Proeber . . .	2	1

Mit Rückführung der Sirupe in die Säfte arbeiten 13 Fabriken, nach Zscheye 1 Fabrik, nach Böcker ebenfalls 1.

Im Jahre 1895/96 verarbeiteten wohl noch fast alle Fabriken ihre Sirupe in Reservoirs. Jetzt geben bereits 44 Fabriken an, dass sie die Sirupe auf Korn verkochen, und zwar 24 ohne Nennung eines besonderen Verfahrens, 6 arbeiten nach Grosse, 4 nach Freitag-Lenze, 4 nach Stentzel, 2 nach Claassen, 2 nach Gräntzdörffer, 1 nach Mathis und 1 nach Fölsche. In Krystallisatoren krystallisirten 4 Fabriken ihre Sirupe aus und 1 in Ablaufbassins nach Drenckhahn 1.

Während 1895/96 noch viele Melasseentzuckerungsverfahren, auch solche mit Verwendung von Spiritus, in 31 Fabriken in Gebrauch waren, ist jetzt nur noch das Ausscheidungsverfahren in verbesserter Form (nach Steffen in 8 Fabriken, nach Baker-Bethany in 1 Fabrik) zu finden. Mit Osmose sollen noch 8 Fabriken arbeiten.

Weisszucker stellen 60 Fabriken in grösseren Mengen her, gegen 41 in 1895/96. 39 Fabriken fertigen Verbrauchszucker und Raffinaden an, 21 Krystallzucker (Granulated), von diesen 6 nach dem Verfahren Drost.

Zur Schnitzeltrocknung arbeiteten:

	1903/04	1895/96
	Fabriken	
nach Büttner & Meyer	92	38
" Petry & Hecking	23	8
" Mackensen	12	7
" Sperber	6	0
" verschiedenen Verfahren	2	10
	136	63

2 Fabriken stellen Melassetrockenschnitzel nach Wüstenhagen her.

Production und vorläufige Productions-Schätzungen.

(Nach D. Zucker. Febr. 1904.)

	1903/1904	1902/1903	1901/1902	1900/1901
Deutschland	1 967 500 t	1 750 700 t	2 293 300 t	1 974 800 t
Oesterreich	1 163 000	1 050 900	1 291 100	1 080 700
Frankreich	778 200	823 600	1 109 700	1 100 200
Russland	1 160 700	1 169 600	1 076 200	893 500
Belgien	199 200	200 000	325 000	320 000
Holland	123 200	102 400	203 200	178 100
Schweden	106 400	73 400	127 000	115 500
Dänemark	48 000	37 000	58 100	50 800
Andere Länder	230 000	210 000	200 000	175 000
Europ. Rübenzucker zusammen .	5 776 200	5 417 600	6 683 600	5 888 600
Rohrzuckerernten (Willett & Gray)	4 423 800	4 144 600	4 063 600	3 650 400
Vereinigte Staaten Rübenzucker (Willett & Gray)	233 000	195 500	163 100	76 900
Zusammen	10 433 000	9 757 700	10 910 000	9 615 000

Die Rübenzuckerindustrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Nach Willett & Gray nahm die Rübenzuckerindustrie in den Vereinigten Staaten in den letzten zwölf Jahren folgenden Aufschwung:

	Anzahl der Fabriken	Erzeugung Tons
1892/1893	6	12018
1893/1894	6	19550
1894/1895	5	20092
1895/1896	6	29220
1896/1897	7	37536
1897/1898	9	40399
1898/1899	15	32471
1899/1900	31	72944
1900/1901	34	76859
1901/1902	39	163121
1902/1903	44	195463
1903/1904	53	210000

Die Ausfuhr Deutschlands nach den Vereinigten Staaten:

1897	376286 t
1898	219516 „
1899	184516 „
1900	353980 „
1901	122999 „
1902	86797 „
1903	2913 „

Vergleicht man damit die Zuckerproduction der Schutzgebiete:

	in den Ver. Staaten Rübenzucker	Rohrzucker	Hawaii	Philippinen	Portorico	Cuba
1897	40399	310447	225000	160000	55000	320000
1898	32471	245511	252506	76000	53825	345261
1899	72944	147164	258521	62785	35000	308543
1900	76859	270000	321461	55400	80000	635856
1901	163121	310000	317509	78637	85000	850181
1902	195463	300000	391062	90000	85000	998878
1903	210000	240000	393000	125000	126000	1130000

Hawaii, dessen Zucker seit 1876 in den Vereinigten Staaten frei einging, ist durch die Einverleibung im J. 1897 zu den Vereinigten Staaten in die engsten Beziehungen getreten. Mit Portorico, das durch die Foraker Act von 1900 einen Zollnachlass von 85 Proc. des Dingley-Tarifs erhielt, treiben die Vereinigten Staaten seit 1901 Freihandel; den Philippinen ist durch Gesetz vom 8. März 1902 eine Ermässigung der Zölle um 25 Proc. zugestanden worden und mit Cuba haben die Vereinigten Staaten den Reciprocitätsvertrag abgeschlossen, der den cubanischen Zucker nur mit $^4/_5$ des allgemeinen Zolls belegt. Da die amerikanische Production einschliesslich derjenigen der genannten Gebiete im Jahre 1899 etwa 890000 t, der Verbrauch in den Vereinigten Staaten 2078000 t, im Jahre 1903 dagegen die Production gegen 2240000 t, der Verbrauch 2549000 t betragen hat, der Bedarf fremden Zuckers von 1190000 t auf 310000 t sich verringerte, da ferner die Rübenzuckerindustrie der Vereinigten Staaten, geschützt durch einen hohen Eingangszoll und in vielen Bundesstaaten durch directe Prämien gefördert, sich in wenigen Jahren vervielfacht hat, so ist anzunehmen, dass für deutschen Zucker der amerikanische Markt verloren geht.

Rohrzucker.

Walzenmühle für Zuckerrohr von J. E. Becker (D. R. P. Nr. 142 915).

Anbau und Verarbeitung des Zuckerrohres in Guadeloupe ist nach Riffard (J. sucre 44, 26) zur Zeit unvortheilhaft.

Die Zuckerindustrie Javas bespricht Prinsen-Geerligs (D. Zucker. 1903, 849). — Die Zuckerfabrikation Cubas ist nach Steinhart (J. sucre 44, 47) noch mangelhaft.

Zuckerrohr kann nach Wiley (Int. Sugarj. 1903, 328) unter geeigneten klimatischen und Witterungsumständen zu so völliger Reife gelangen, dass aller reducirender Zucker in Rohrzucker umgewandelt und nichts von diesem wieder invertirt ist.

Zuckerrohrbau. W. Krüger (C. Zucker. 1903, 442, 524 u. 878) stellt die i. J. 1900 u. 1901 erschienenen Arbeiten zusammen, desgl. einige Angaben über Rohrzucker und Melasse.

Elektrische Behandlung von Rohrzuckersäften. Ch. Coates (Louisiane Planter 1903 Nr. 18) behandelte unter Verwendung von Aluminium-Magnesiumelektroden Rohsaft aus Zuckerrohr und Speisesirup aus Zuckerrohr mit einem Reinheitsquotienten von 74,1 und bis auf 14,7° Brix verdünnt, ferner eine Mischung von Rohzucker und Endmelasse; die bis auf 37,1° Brix verdünnte Flüssigkeit zeigte eine Reinheit von 90,45 sowie Melasse vom 3. Producte mit 56,9 Reinheit und verdünnt auf 28,5° Brix. Gearbeitet wurde mit Stromstärken von 1,2 bis 6,0 Amp. auf 1 qd Elektrodenfläche. Selbst bei niedriger Stromstärke konnte allein bei der Elektrolyse von Rohsaft eine Reinigung, d. h. eine wesentliche Verbesserung des Quotienten festgestellt werden, während bei den anderen untersuchten Flüssigkeiten der Quotient selbst bei langer Behandlung mit stärkerem Strom unverändert blieb.

Tafelsirup besprach S. Stein auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. „Tafel"-Sirup ist ein Sirup, der in der Haushaltung verwendet wird und einen Theil des Frühstücktisches bildet, entweder im raffinirten Zustande unter dem Namen „Golden Sirup" oder im natürlichen, als schwarze Melasse oder schwarzer „treacle". In allen Fällen ist er das unkrystallisirbare Endproduct der Zucker- ursprünglich der Rohzuckerraffination. — Analysen von Golden Sirup ergaben:

	W. S. London	L. M. London	L. K. Bristol	F. A. Glasgow	R. C. Glasgow	A. S. Glasgow	F. F. Birmingham	K. W. Greenock
Saccharose	33,6	36,4	32,6	26,8	31,4	36,9	28,8	36,4
Dextrose	38,6	34,9	40,6	42,9	40,6	39,7	40,30	38,6
Salze	4,9	5,2	5,3	5,6	4,9	5,1	5,30	5,0
Organische Substanz	9,0	10,80	7,8	10,30	7,7	5,5	11,90	7,1
Feuchtigkeit	13,90	12,70	13,70	14,40	15,40	12,80	13,70	12,90

Speisesirup aus Zuckerrohr. Nach H. W. Wiley (Oesterr. Zucker. 1903, 689) wird der Neigung des Sirups, zu krystallisiren, in neuerer Zeit vielfach dadurch begegnet, dass man das geschnittene Rohr in Haufen geschichtet einige Zeit liegen lässt, durch welches Verfahren eine vermehrte Bildung von Invertzucker im Safte stattfindet, welcher ein zu leichtes Krystallisiren des Sirups verhindert, ohne die Qualität desselben zu vermindern oder die Ausbeute herabzudrücken. Zwei Umstände jedoch sind es, welche diesen Sirup auf einen verhältnissmässig kleinen Markt beschränken: der Mangel an egaler Qualität der Waare, wie sie der Kaufmann verlangt, und die Neigung des Sirups, bei warmem Wetter in Gährung überzugehen. Auch machen die „künstlichen Sirupe", d. h. mit verschiedenen Essenzen versetzter Stärkesirup, dem Zuckerrohrsirup bedeutende Concurrenz, weil jene unter dem Namen von Zuckerrohrsirup, Ahornsirup, Sorghumsirup verkauft werden.

Schätzung der Rohrzuckerernten
am 11. Februar 1904, nach Willett & Gray, New-York (in Tons).

	1903/1904	1902/1903	1901/1902
Vereinigte Staaten, Louisiana	215 000	300 000	310 000
Portorico	126 000	85 000	85 000
Hawaii	393 000	391 062	317 509
Cuba (Ernte)	1 130 000	998 878	850 181
Britisch-Westindien:			
Trinidad (Ausfuhr)	49 000	45 000	51 077
Barbados (Ausfuhr)	58 000	33 000	43 750
Jamaika (Ausfuhr)	17 000	18 772	15 843
Antigua und St. Kitts	19 000	18 000	19 000
Französisch-Westindien:			
Martinique (Ausfuhr)	33 000	29 000	34 942
Guadeloupe	40 000	38 000	41 000
Dänisch-Westindien:			
St. Croix	13 000	13 000	13 000
Haïti und San Domingo	45 000	45 000	45 000
Kleine Antillen (oben nicht angeführte)	13 000	12 000	15 000
Mexico (Ernte)	130 000	112 000	103 110
Central-Amerika:			
Guatemala (Ernte)	10 000	10 000	10 000
San Salvador (Ernte)	5 000	5 000	5 000
Nicaragua (Ernte)	4 000	4 500	4 500
Costa Rica (Ernte)	4 000	4 000	4 000
Süd-Amerika:			
Britisch-Guyana, Demerara (Ausfuhr)	125 000	121 570	123 967
Holländisch-Guyana, Surinam (Ernte)	13 000	13 046	12 750
Venezuela	3 000	3 000	3 000
Peru (Ausfuhr)	140 000	140 000	138 000
Argentinische Republik (Ernte)	130 000	130 000	135 000
Brasilien (Ernte)	227 000	187 500	345 000
Amerika in Summa	2 942 000	2 757 328	2 725 629

Asien:			
Britisch-Indien (Ausfuhr)	15 000	15 000	15 000
Java (Ernte)	880 000	842 812	767 130
Japan	—	—	—
Philippinen (Ausfuhr)	100 000	90 000	78 637
Asien in Summa	995 000	947 812	860 767
Australien und Polynesien:			
Queensland	93 800	76 626	120 858
Neu-Südwales	20 000	21 000	18 000
Fidschi-Inseln (Ausfuhr)	50 000	35 500	31 000
Australien und Polynesien in Summa	163 800	133 126	169 858
Afrika:			
Egypten (Ernte)	90 000	90 000	96 200
Mauritius	175 000	150 349	147 828
Réunion	35 000	35 000	35 000
Afrika in Summa	300 000	275 349	279 028
Europa:			
Spanien	28 000	28 000	28 000
Schätzung der Gesammtproduction	4 428 800	4 141 615	4 063 282

Mehl und Brot.

Um ein Backpulver herzustellen, welches sich auch bei feuchtem und warmem Wetter längere Zeit hält und gebrauchsfähig bleibt, wird nach W. D. Patten (D. R. P. Nr. 138 097) ein saures Natriumpyrophosphat mit einem Alkalicarbonat vermischt.

Zur Herstellung von dauerhaftem Backpulver oder backfertigem Mehl mischt A. Oetker (D. R. P. Nr. 144 289) Mehl zunächst mit einer Lösung des einen Bestandtheiles der bekannten chemischen Backpulver, trocknet und mischt darauf den anderen Bestandtheil des Backpulvers in trockener Form bei. Hierdurch wird der den bekannten, aus einem Gemenge von Backpulver mit Mehl bestehenden Präparaten anhaftende Uebelstand, der darin besteht, dass unter dem Einfluss der in jedem Mehl vorhandenen Feuchtigkeit (etwa 10 Proc. vom Gewicht des Mehles) die Componenten des mit dem Mehl innig gemischten Backpulvers beim Aufbewahren desselben bereits unter langsamer Entwickelung von Kohlensäure in Reaction treten, vermieden. — Zur Herstellung von 1 k Backpulver mittels Weinsäure und Natriumbicarbonat sind als Mindestmenge des Mehles ungefähr 370 g desselben erforderlich. Beispielsweise mischt man die Lösung von 77 k Weinsäure mit 100 k Mehl, trocknet und mischt mit 84 k Natriumbicarbonat; man erhält so etwa 261 k Backpulver. Soll dagegen backfertiges Mehl hergestellt werden, so mischt man von den einzuverleibenden Backpulverbestandtheilen so viel hinzu, als zum Treiben der angewendeten Mehlmenge erfahrungsgemäss ausreicht, z. B. auf 1 k Mehl zunächst 5 g Chlorammonium und hierauf nach dem Trocknen 8 g Natriumbicarbonat.

Das Backpulver von J. R. Hatmaker (D. R. P. Nr. 142 693) besteht aus einer Mischung eines gasgebenden Salzes, z. B. Natriumbicarbonat, und einer Verbindung von Caseïn mit Monocalciumphosphat. Um ein Backpulver zu erhalten, welches ungefähr 18 bis 19 Proc. Gas entwickelt, mischt man etwa 64,8 Th. Caseïnmonocalciumphosphat (welches ungefähr 75,4 Monocalciumphosphat enthält) mit etwa 35 Th. Natriumbicarbonat.

Herstellung kohlenhydratarmen Brotes aus einem Gemenge von Mehl, Schrot oder sonstigen Brotunterlagen und rohem Käsequark. Nach W. Bauermeister (D. R. P. Nr. 144 288) ist Rohcaseïn als Brotzusatz empfehlenswerth, aber der Verwendung desselben ist bei dem gewöhnlichen Backverfahren eine Grenze gezogen: wird über eine verhältnissmässig geringe Beigabe hinausgegangen, so verliert einmal der Teig an Backfähigkeit, und zweitens findet man den im Käsequark miteingeführten Milchzucker in dem fertigen Gebäck wieder. Nach vorliegendem Verfahren werden einem Gemenge von Mehl, Schrot oder sonstigen Brotunterlagen und rohem Käsequark, Peptone oder Albumosen, albumose- oder peptonhaltige Substanzen, Organ- oder Verdauungssäfte, Albuminoide bez. deren entsprechende Abkömmlinge zugesetzt.

Herstellung Bromnatrium enthaltender Backwaaren. Nach B. Hoffmann (D. R. P. Nr. 135 417) wird dem Backteige an Stelle des Kochsalzes Bromnatrium zugesetzt. Derartige Backwaaren (Brot, Biskuit u. dgl.) sollen bei der Behandlung der Epilepsie und ähnlicher Krankheiten Verwendung finden.

Streumittel für Bäckereizwecke. E. Gränitz (D. R. P. Nr. 142 851) empfiehlt die Verwendung der zu feinem, staubartigem Mehl verarbeiteten Schalen von Hafer, Gerste und anderen Getreidearten, wie sie bei der Herstellung von Hafergrütze, Hafermehl, Graupen u. s. w. als Abfälle erhalten werden, als Streumittel für Backschüsseln, Backtröge, Backbretter u. s. w.

Wasserheizungsbackofen. Nach O. Meiners (D. R. P. Nr. 136 781) münden die Heizrohrschichten in Kanäle, die wagrecht oder schräg liegen, so dass die einzelnen Rohre einer Schicht nach einander von den Heizgasen bestrichen werden, wodurch eine bessere Ausnutzung des Brennmaterials als bei den Oefen mit senkrechten Heizschächten erreicht werden soll.

Backofen. Nach B. Oelrichs (D. R. P. Nr. 137 112) werden die Backräume durch neben einander liegende Hohlgefässe gebildet, durch welche die Heizgase streichen.

Backofen, bei dem der Backraum durch neben einander liegende Hohlgefässe gebildet wird, durch welche die Feuergase streichen. Nach B. Oelrichs (D. R. P. Nr. 143 044) ist die unterhalb der Backräume angeordnete Feuerung *R* (Fig. 24 S. 304) mit einer doppelten Decke *F* abgedeckt, zwischen deren beiden Theilen *d* und d^1 sich ein Zwischenraum *l* befindet, durch welchen bei *L* frische Luft sowohl nach der Feuerbrücke (bei *v*) zur Erzielung einer Rauchverbrennung, als auch

in den zur Backstelle führenden Kanal (bei *z*) zur Kühlung der Feuergase geleitet wird.

Backofen mit Innenfeuerung und die Feuergase über dem Backraum zum Schornstein führenden Kanälen. Nach J. Kellnberger (D. R. P. Nr. 144 240) steht ein Theil der über dem Backraum zum Schornstein führenden Kanäle *f* (Fig. 25) mit dem Feuerraum durch gekrümmte Kanäle *g* in Verbindung, welche einen Theil der Abgase zum Zwecke der Rauchverbrennung noch einmal in der Richtung des Zuges in das Feuer führen sollen.

Fig. 24.

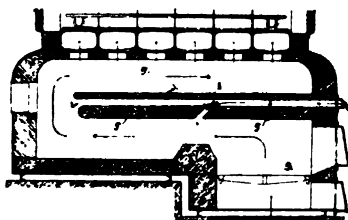
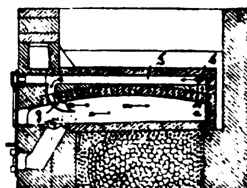


Fig. 25.



Schwarzbrotgährung. Nach L. Budinoff (C. Bakt. 10, 458) ist die Zusammensetzung der Sauerteigflora im Teig derselben Bäckerei innerhalb 2 Monaten verschieden; nur ein wahrscheinlich zur Heubacillengruppe gehöriges Stäbchen fand sich in beiden Proben. Die gebotenen Lebensbedingungen scheinen nicht irgend welchen bestimmten Mikroben, sondern ganzen Gruppen derselben Existenz zu gewähren. Von diesen finden sich regelmässig Milchsäurebakterien, Heferassen und peptonisirende Bakterien vertreten, Gasbildner ausser den Hefen nicht. Der Gährungsprocess besteht in Alkohol-, Milchsäure- und Essigsäuregährung, ferner in Peptonisirung von Eiweiss. Versuche, mit einem Gemische der isolirten Mikroben sterilisirtes Mehl zu vergähren, gelangen nicht, weil das im Autoclaven sterilisirte Mehl sich weitgehend verändert zeigte und durch Behandlung mit Aether keine Sterilisation erzielt werden konnte. Nicht sterilisirtes Mehl gab mit dem Bakteriengemisch normale Sauerteiggährung.

Diamalt für Bäckereizwecke hatte nach F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1903, 226) folgende Zusammensetzung:

Wasser	32,84	Proc.
Stickstoffsubstanz (N × 6,25)	5,63	„
Dextrose	11,85	„
Maltose	30,85	„
Dextrine	17,00	„
Nicht näher bestimmt	0,68	„
Asche	1,15	„

Auf Stärkemehl wirkt das Diamalt verzuckernd ein, so dass also die Anwesenheit von Diastase anzunehmen ist und daher auf dieses Präparat als ein eingedickter wässeriger Grünmalzextract zu betrachten ist. Zur

Verwendung des Diamalts werden 15 g desselben auf 1 l Hefeflüssigkeit zugesetzt und dann in dieser Form dem Vorteige (in Wien „Dampfl“ genannt) beigemengt.

Untersuchung von Weizenmehl. Entzieht man nach G. Volpino (Z. Unters. 1903, 1089) einer aus Weizenmehl und einem andern Mehle bestehenden Mischung den Kleber durch Auskneten mit Wasser, so gelangen die Proteïnstoffe des dem Weizenmehle zugesetzten fremden Mehles mit der Stärke in das Waschwasser und können durch Filtration und durch eine Stickstoffbestimmung des Filterinhaltes ermittelt werden. Reines Weizenmehl liefert bei dieser Arbeitsweise nur 0,02 bis 0,06 Proc. Stickstoffsubstanz, während aus reinem Roggenmehle 5 Proc., aus Gersten- und Reismehl je 6 Proc. und aus Maismehl 6,5 Proc. Proteïnstoffe erhalten wurden.

Eiweissstoffe im Weizen. Nach Nedokutschajew (Landw. Vers. 58, 275) sind in den Weizenkörnern in Wasser lösliche Eiweissstoffe enthalten, deren vollständige Gerinnung nur durch Erwärmen unter $1^1/_2$ At. erreicht wird, wobei ein Zerfall derselben, der auf die Resultate der Bestimmung einen Einfluss haben könnte, nicht beobachtet wird. Ausser den eigentlichen Eiweissstoffen sind in demselben Materiale Albumosen enthalten, welche bei Sättigung ihrer Lösung mit Zinksulfat ausgefällt werden.

Milch, Butter, Käse.

Milchgefäss mit selbstthätiger Rührvorrichtung. Nach G. Neumann (D. R. P. Nr. 140 772) ist der Deckel des Gefässes durch ein Getriebe derart mit der Rührvorrichtung verbunden, dass letztere beim Oeffnen und Schliessen des Deckels gedreht wird.

Einsatz für Milchschleudern von J. Melotte (D. R. P. Nr. 140 771), — P. W. Lindberg (D. R. P. Nr. 140 566 u. 140 796). — Vorwärmer für Milchschleudern von C. Reimling (D. R. P. Nr. 140 248).

Verfahren zur Herstellung sterilisirter und pasteurisirter Milch nach Chemische Fabrik „Rhenania“ (D. R. P. Nr. 141 495). Nach dem Erhitzen der Milch auf Temperaturen von 100° und darüber wird auf die Oberfläche der dieselbe enthaltenden Gefässe kaltes Wasser oder eine andere geeignete Flüssigkeit in fein vertheiltem Zustande oder in Staubform geblasen. Hierdurch entsteht über der Milch ein Vacuum, so dass letztere während der Abkühlung im Sieden bleibt und in Folge dessen keinen Kochgeschmack annimmt. — Milcherhitzer mit Wärmerückgabe von Schönemann & Cp. (D. R. P. Nr. 132 119).

Zur Herstellung condensirter Milch bringt man nach A. Gürber (D. R. P. Nr. 143 090) die Milch in dünner Schicht auf einen mit derartiger Schnelligkeit rotirenden Gefrierkörper, dass nur das aus dem Wasser der Milch gebildete Eis von dem Gefrierkörper zurück-

gehalten, das Condensat hingegen durch die Centrifugalkraft gegen ein den Gefrierkörper umgebendes feststehendes Gefäss getrieben wird. Das Eis kann von dem Gefrierkörper ununterbrochen oder von Zeit zu Zeit abgeschmolzen oder abgeschabt werden.

Verfahren zur Herstellung von Trockenmilch durch Eindampfen im Vacuum bei einer 38° nicht übersteigenden Temperatur. Nach Nährmittelindustrie (D. R. P. Nr. 132 434) wird die Milch bei einer 38° nicht übersteigenden Temperatur im Vacuum eingedampft. Hierdurch wird das Austreten des Fettes aus der Trockenmilch verhindert und ein dauernd haltbares, nicht ranzig werdendes Präparat erhalten.

Schleuderapparat für Milchproben mit mehreren über einander liegenden, die Probegläser tragenden Platten nach Paasch & Larsen (D. R. P. Nr. 137 471).

Den Einfluss der Futtermittel auf die Beschaffenheit der Milch bespricht O. Lemmermann (Landw. Jahrb. 32, 559 u. 626).

Typhusbacillen in Milch. Nach R. Bassenge (D. med. Wochenschr. 29, 675) genügt Erwärmung von Milch auf 60° für die Dauer von 5 Minuten, um darin vorhandene Typhusbacillen mit Sicherheit abzutödten. In roher Milch gehen die Typhusbacillen beim Sauerwerden zu Grunde, sobald der Säuregrad 0,3 bis 0,4 Proc. Milchsäure überschreitet und länger als 24 Stunden eingewirkt hat; beim Eintreten dieser Bedingung sterben sie auch in Buttermilch, Molke und Butter ab. Bei der Rahmgewinnung durch Centrifuge gehen die in der Milch enthaltenen Typhusbacillen grösstentheils in den Rahm über und halten sich hier bez. in der Butter bis zum Eintritt der vorgenannten Säuerung.

Die Gerinnung der Kuhmilch durch Bakterien tritt nach W. Silberschmidt (das. S. 502) um so später ein, je höher die Temperatur und je länger die Dauer des Erhitzens war. Gleiches gilt auch für die Labgerinnung. Diese erfolgt bei zu lange oder zu hoch erhitzter Milch gar nicht mehr. Im Magen kommt solche Milch zwar noch zur Gerinnung, aber lediglich durch Wirkung der Säure, sie macht daher eine erhöhte Magensaftsecretion erforderlich. Günstig verhielt sich in Bezug auf die Beschaffenheit der Gerinnsel, sowie auf den Eintritt der Labgerinnung Milch, die nur kurze Zeit, etwa 10 bis 12 Minuten, gekocht oder nach Soxhlet erhitzt war.

Beim Kochen von Milch entsteht nach Utz (Milchzg. 1903, 354) Schwefelwasserstoff.

Der Milchpasteurisirapparat von Kabrak ist nach G. Schweitzer (C. Bakt. 10, 501) gut.

Die Unterscheidung roher und gekochter Milch besprechen Utz (Milchzg. 1903, 594), M. Siegfeld (Z. angew. 1903, 764 u. 963) und C. Arnold (Z. Nahrung. 1903, 548).

Zur Herstellung von Butter setzt man nach A. Hehle (D. R. P. Nr. 141 470) dem von der Centrifuge kommenden Rahm etwa 5 Proc. Kochsalz zu und bewahrt ihn dann in geschlossenen Gefässen

auf, um auch nach längerer Zeit noch frische Butter daraus herstellen zu können.

Mikroorganismen des schwedischen Käses. Nach Troili-Petersson (C. Bakt. 1903, 120) wird die Milch etwa 50 Minuten bei 28 bis 30° gelabt, der Bruch zerkleinert, in den Molken, nachdem ein Theil derselben abgezogen ist, gut vertheilt, worauf die ganze Masse langsam im Dampfkessel auf 45 bis 50° erwärmt wird. Nach Erreichung dieser Temperatur rührt man noch 15 bis 20 Minuten, lässt den Bruch sinken, presst die in gewünschter Grösse geschnittenen Stücke zunächst mit der Hand, dann 2 Tage unter der Presse. Nach 5 bis 6 Tage langem Liegen in starker Salzlösung kommen die Stücke in den Käsekeller, wo sie anfangs bei 14 bis 18°, später bei 10 bis 16° 6 bis 10 Monate liegen bleiben. Bei der bakteriologischen Untersuchung solcher Käse wurden obligate Anaëroben nur ausnahmsweise getroffen, Tyrothrixarten in guten Käsen nur in sehr geringer Zahl. Schimmelpilze und Oidium lactis kommen im Inneren der Käse kaum vor, sind also jedenfalls für den Reifungsprocess ohne Belang. Am häufigsten finden sich 1. eine Gruppe von nicht beweglichen, Gelatine nicht verflüssigenden, kein oder nur geringes Oberflächenwachsthum in Stichcultur zeigenden, nicht über 0,8 μ breiten Stäbchen, von denen eines wahrscheinlich mit dem Leichmann'schen Bact. casei identisch ist; 2. ein die Gelatine verflüssigendes Kurzstäbchen; 3. mehrere Arten Milchsäurebakterien; 4. ein Streptokokkus und schliesslich 5. einige Staphylokokkenarten, unter diesen Lab producirende, welche Milch ohne Säuerung zur Coagulation bringen. Torulaarten kommen in jungen Käsen in geringer Menge, in älteren noch seltener vor, gasbildende Bakterien ebenfalls in geringer Zahl. In jungen Käsen finden sich Hefen und peptonisirende Kokken und Kurzstäbchen häufiger.

Zum Conserviren von Weichkäse wird nach H. Prinz (D. R. P. Nr. 140 430) der in bekannter Weise in Stanniol eingeschlagene Käse in luftdicht verschlossenen Gefässen (Büchsen) durch überhitzten Dampf 10 Minuten und länger auf eine Temperatur von über 100° erhitzt. Man sticht hierauf die Büchsen an, so dass die darin enthaltene, in Folge der Wärmewirkung ausgedehnte Luft entweichen kann und verlöthet die Oeffnung wieder.

Verbesserung naturbutterähnlicher Speisefette. Um nach Reeser Margarinefabrik (D. R. P. Nr. 142 397) das Ansetzen der künstlichen Speisefette beim Braten in der Pfanne zu verhindern und ihnen das Bräunen der Naturbutter zu verleihen, werden den Fetten sehr geringe Mengen Lecithin zugesetzt.

Maschine zur Bearbeitung von Margarine und anderen fettartigen Stoffen. Nach L. B. Donkers (D. R. P. Nr. 137 727) wird innerhalb einer rotirenden Trommel, in welcher die zu bearbeitende Masse wiederholt den Knetwalzen zugeführt wird, die von letzteren herunterfallende Masse durch eine Presswalze an die glatte Innenwandung der Trommel gepresst. Alsdann wird die angepresste Masse

von der Trommelwand nach oben bis zu einer Abstreichvorrichtung mitgenommen und schliesslich wieder den Knetwalzen zugeführt. Die Knetwalzen und die Abstreichwalze können durch Einschaltung einer besonderen Kuppelung unabhängig von der Trommel in Umdrehung versetzt bez. stillgesetzt werden, während die auf die Masse drückende Presswalze durch letztere selbst bei der Bewegung der Trommel in Umdrehung versetzt wird.

Für Haltbarkeit und Geschmack der Naturbutter und der Margarine kommt es nach A. Zoffmann (Chem. Rev. 10, 198) hauptsächlich auf Verwendung tadelloser Milch und richtige Behandlung derselben bei der Säuerung an, namentlich auf die grösste Sauberkeit, damit die Milch nicht von falschen Bakterien inficirt wird. Die Säuerungsorganismen, welche befriedigende Resultate liefern, sind sehr verschieden, analog den Hefesorten, mit denen eine gewünschte Biersorte erzeugt wird. Eine grosse Rolle hierbei spielt natürlich die Verschiedenheit der Milch je nach Fütterung und Viehrasse. Im Allgemeinen sind Bakterien vorzuziehen, die in kleinerer Menge eine schnellere Säuerung bewirken, denn mit der Dauer des Processes wächst die Gefahr der Infection wie der Zersetzung des Caseïns. In der fertigen Margarine soll auch nach 4 bis 6 Wochen noch dieselbe Bakterienform vorhanden sein, welche die Säuerung bewirkte.

Anaërobe Bacillen in Hartkäse wurden von A. Rodella (C. Bakt. 10, 499) nachgewiesen.

Herstellung von Margarine unter Benutzung von Kefirmilch. Nach P. Pollatschek (D. R. P. Nr. 140941) wird, um eine haltbare und aromatisch schmeckende Margarine ohne vermehrten Zusatz von Kefirmilch zu erhalten, letztere aus dem zu ihrer Bereitung dienenden Gefäss direct unter die Oberfläche des flüssigen Fettes oder der Fettemulsion in der Birne geleitet, so dass sie mit der Luft nicht in Berührung kommt.

Die Margarinefabriken verarbeiten nach Pollatschek (Chem. Rev. 10, 200) bedeutende Mengen von Cocosfett. Sorgt man dafür, dass letzeres so wenig wie möglich mit wässerigen und namentlich sauren Flüssigkeiten in Berührung kommt, so zeigt die damit hergestellte Margarine auch keineswegs grössere Neigung zum Ranzigwerden. Daher ist auch die Beimischung von Cocosfett zu Kunstschmalz und Kunstspeisefett fast ganz unbedenklich, denn hierbei handelt es sich um ein Zusammenkneten der Fette ohne Mitverwendung von Wasser. Auch wird reines Cocosfett mit Cocosfettoleïn gemischt als Cocosbutter für Speisezwecke in den Handel gebracht.

Margarineparfüms. Nach P. Pick (Chem. Rev. 10, 175) ist namentlich der Geschmack des verwendeten „Premier jus“ maassgebend, während der des Oleomargarins lange nicht so stark hervortritt. Ferner sind es die Zusatzöle (Sesam-, Baumwoll-, Maisöl), die bei mangelhafter Beschaffenheit sich sehr bemerklich machen, das Baumwollöl insbesondere beim Backen und Braten, wobei es leicht einen üblen Geruch

entwickelt. Von festen Zusatzfetten ist das Cocosfett oft die Ursache eines ranzigen Geruchs und Geschmacks, und Speise- oder Presstalg sind nur für ordinäre Margarinesorten verwendbar, während Neutral-Lard (Schmalz) sehr gut brauchbar ist. Geruchsverbesserung durch Zusatz minimaler Mengen von Cumarin, Melilotin u. s. w. haben sich nicht bewährt. Auch die Versuche, die Milch durch Reinculturen gewisser Bakterien so zu verändern, dass sie das Butteraroma besitzt, haben nur zweifelhaften Erfolg gehabt. Dagegen haben sich die Methoden von Sprinz (Zusatz von Cholesterin) und von Pollatschek (Zugabe von Kefirmilch) bewährt. Nicht ganz so gute Resultate liefert das Verfahren von Neudörfer und Klimont (Zusatz von Producten der Wasserdampfdestillation aus Milch und von Aldehyden). Im Allgemeinen hat sich jedoch keines dieser Aromatisirungsverfahren in der Kunstbutterfabrikation eingebürgert. Bei der Herstellung von Schmelzmargarine, einer minder feinen Margarine, wird ziemlich allgemein ein Schmalzparfüm zugesetzt. Meist sind es flüchtige Fettsäuren (Propion-, Butter- und Capronsäure), die man anwendet, seltener die entsprechenden Aldehyde, da diese zu flüchtig, zu stark riechend und zu theuer sind. Empfehlenswerth ist aber das von Galatzer erfundene Präparat Margol, das ganz den Geruch des frischen Rinderschmalzes zeigt.

Die Bestimmung der flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren in der Butter beschreibt J. Schirokisch (Milchzg. 1903, 177), — F. Jean (Ann. appl. 1903, 441) den Nachweis von Cocosbutter in der Kuhbutter, — G. Fendler (Z. Nahrung. 1903, 981) die Bestimmung von Eiweissstoffen, Milchzucker und Salzen in Butter und Margarine.

Moskauer Kunstbutter, welche in Russland sehr viel gebraucht wird, besteht nach J. Petrow (Riga Indzg. 1903, 258) aus

	I	II	III
Geschmolzene Kuhbutter	150	100	50
Thierisches Fett	80	100	150
Sonnenblumenöl	40	80	80
Cocosöl	30	20	20

Es enthält demnach die I. Sorte die Hälfte, die II. $^1/_3$ und die III. Sorte $^1/_6$ Kuhbutter. Bei Preisen von 9, 8 und 7 Rbl. für 1 Pud verdienen die Fabrikanten noch 30 Proc. Die Mischung der Bestandtheile dieser Buttersorten ist eine so gute, die künstliche Färbung eine so natürliche, und auch die Structur ist eine so körnige, dass die Fälschungen von echter Butter schwer zu unterscheiden sind. Da auch die Säurezahl der der reinen Butter entspricht, so ist der Nachweis der Fälschung durch analytische Bestimmungen sehr erschwert.

Eberhard's Milchfleischextract, ein dem Fleischextracte ähnliches Präparat wird nach Varges (Ph. Centrh., 1903, 343) aus möglichst fettfreier Magermilch, aus der zuvor noch das Caseïn und der Milchzucker gewonnen sind, dargestellt. Das Aussehen des Milchfleischextractes gleicht dem des Fleischextractes, es hat ähnlichen Geruch und

ist in Wasser völlig löslich. Die Untersuchung hatte folgende Ergebnisse: Wasser 28,60, Stickstoffsubstanz 34,01 (darunter Ammoniak 0,25, Albumosen 0,80, Xanthin 0,65), Mineralstoffe 17,59, stickstofffreie Extractstoffe 19,80 Proc.; in der Asche: Kali 44,96, Phosphorsäure 36,56 Proc.

Fleisch u. dgl.

Pökelapparat mit Kühlvorrichtung. Nach R. Neumann (D. R. P. Nr. 145 145) ist in einem mit einem Aufsatz versehenen Behälter in entsprechenden Abständen von den Wandungen ein zweiter, oben offener Behälter angeordnet. Diesen durchzieht ein mit einem in dem Aufsatz angebrachten Eisbehälter in Verbindung stehendes Kälteleitungsrohr, so dass das in dem inneren Behälter befindliche Pökelgut von allen Seiten nur durch kalte, zum Eisbehälter immer wieder zurückströmende Luft gekühlt wird.

Fleisch beim Braten saftig zu erhalten. Nach J. M. Weig (D. R. P. Nr. 138 289) wird das in üblicher Weise zugerichtete Fleisch mit Butter, Fett, Fleischbrühe o. dgl. enthaltenden Gefässen gespickt, die mit einer hohlen, nadelartigen, ein oder mehrere Oeffnungen besitzenden Spitze versehen sind.

Zur Herstellung von Fleischconserven u. dgl. wird nach Dosquet-Manasse (D. R. P. Nr. 140 406) an Stelle der leimhaltigen Flüssigkeit eine bei höheren Temperaturen schmelzende Masse, z. B. Agar-Agar, für sich oder im Gemisch mit der leimhaltigen Substanz verwendet, um ein unbeabsichtigtes Flüssigwerden der das Fleisch umgebenden Schicht, z. B. in den Tropen, zu verhindern.

Zur Gewinnung der im Fleisch enthaltenen Eiweissstoffe bringt U. Ciantar (D. R. P. Nr. 137 231), um die Zellenwände zu zerreissen, das Fleisch vor oder nach dem Zerkleinern zum Gefrieren und feuchtet es hierauf mit einer in das Innere eindringenden Salzlösung an. Die durch letztere gelösten Eiweissstoffe werden durch grössere Mengen reinen Wassers ausgewaschen und nach Trennung von den Fleischrückständen auf die übliche Art, z. B. durch Erhitzen ausgefällt.

Fleischconservirungsmittel untersuchte A. Beythien (Z. Unters. 1903, 498). Ausser einem einwandfreien, aus 50 Proc. Salpeter, 43 Proc. Kochsalz und 7 Proc. Milchzucker bestehenden Präparate bestand ein neues Fleischconservirungsmittel aus 82,48 Proc. Kochsalz, 15,39 Proc. Natriumbenzoat und 1,21 Proc. Calciumbenzoat. Trotzdem nach den Vereinbarungen bei Fleischwaaren alle Conservirungsmittel mit Ausnahme von Kochsalz und Salpeter unzulässig sind, dürfte dem benzoësäurehaltigen Präparate auf Grund der Fassung des Fleischbeschaugesetzes nur schwer beizukommen sein.

Die Conservirung des Hackfleisches mit schwefligsaurem Natrium versuchte E. Altschüler (Arch. Hygiene 48, 114).

Die Vermehrung der Bakterien wird aufgehalten und parallel damit das Auftreten der Fäulniss, die sich durch Aussehen, Geruch und durch die Ammoniakabspaltung zu erkennen gibt. Der conservirende Einfluss ist noch bei einem Zusatze von 0,05 Proc. des Salzes erkennbar, äussert sich am deutlichsten bei 0,5 Proc. und scheint darüber hinaus nicht wesentlich zuzunehmen. Er steigt mit fallender und fällt mit steigender Temperatur.

Die Fäulniss des Schlachtfleisches untersuchten eingehend H. Tissier und Martelly (Ann. Inst. Pasteur 16, 865).

Blut, Blutserum, auch Hühnereiweiss werden nach M. Hahn (D. R. P. Nr. 137 642) mit gährungsfähigen, für sich vergohren wohlschmeckende Getränke liefernden Flüssigkeiten (Würze, Fruchtmost) vermischt, worauf man die Mischung nach Zusatz von Hefe in üblicher Weise bei niederer Temperatur weggähren lässt (?).

Gewinnung von entfärbten, geruch- und geschmacklosen Eiweissstoffen aus Blut mittels Wasserstoffsuperoxyds. Nach A. Jolles (D. R. P. Nr. 137 994) werden zunächst die katalytischen Eigenschaften des Blutes durch ein leicht zu entfernendes Mittel (schweflige Säure) aufgehoben, worauf man das Product zur Vermeidung der Ausfällung der Eiweissstoffe mit Alkali (am besten Ammoniak) versetzt, die Lösung in bekannter Weise mit Wasserstoffsuperoxyd in der Siedehitze behandelt und nun die Eiweissstoffe durch Neutralisation ausscheidet. An Stelle des Blutes kann auch der aus letzterem abgeschiedene Blutkuchen, Blutkörperchenbrei oder das daraus gewonnene Eiweiss verwendet werden. In diesem Falle löst man das Ausgangsmaterial nach Aufhebung der katalytischen Eigenschaften in Alkali (Ammoniak) und behandelt es darauf in der vorher angegebenen Weise.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 143 042) können die aus dem Blut durch Aussalzen mit oder ohne Erhitzen ausgefällten, unreinen Eiweissstoffe verwendet werden. Diese löst man nach Aufhebung ihrer katalytischen Eigenschaften in Alkali (Ammoniak) und behandelt die erhaltene Lösung in bekannter Weise mit Wasserstoffsuperoxyd in der Siedehitze. Eine Vereinfachung des Verfahrens ist ferner dadurch zu erzielen, dass zur Aufhebung der katalytischen Eigenschaften des Blutes oder der aus diesem abgeschiedenen Eiweissstoffe eine leicht entfernbare Base (Ammoniak) benutzt wird, die bei entsprechender Concentration und Einwirkungsdauer als Enzymgift wirkt.

Herstellung eines Miesmuschel-Extractes. Nach A. J. Nesso (D. R. P. Nr. 145 024) werden die lebenden Muscheln einer wiederholten Behandlung in Süsswasser mit abnehmendem Kochsalzgehalt und zunehmendem Milchgehalt unterworfen und so von Oelen und bitteren Salzen befreit. Nach Entfernung der Schalen verarbeitet man sie auf die übliche Weise auf Extract.

Liebig's Fleischextract. Nach den von Kutscher und Steudel (Z. physiol. 1903, 101) im Liebig'schen Fleischextracte gefundenen Gehalte an Bernsteinsäure müsste das Fleisch, unter der An-

nahme, dass für 50 g Extract 3 k Fleisch erforderlich sind, über 0,1 Prom. der Säure enthalten. Zur Bildung solcher Mengen kommt es, wie H. Wolff (Beitr. chem. Physiol. 1903, 259) zeigt, im Fleische erst in einem Fäulnissstadium, in welchem es völlig ungeniessbar ist. M. Siegfried (Z. physiol. 1903, 126) bestreitet, dass Fleischextract Bernsteinsäure enthält.

Die Bestimmung der Xanthinverbindungen des Fleischextractes bespricht K. Micko (Z. Unters. 1903, 781).

Sonstige Nahrungsmittel.

Zum Trocknen saftreicher Pflanzentheile soll man nach Büttner & Meyer (Oesterr. Pat.) die Erhitzung der Pflanzentheile vor dem Eintritt in den Trockenapparat vornehmen, dadurch den Saft aus den Zellen auslösen, durch Pressen oder Schleudern entfernen und je nach seinem Gehalt besonders behandeln, so dass man 1. Säfte, die wenig werthvolle oder giftige Stoffe enthalten, wie z. B. das Fruchtwasser der Kartoffeln, nach Gewinnung der gegebenenfalls mit abgepressten Stärke, einfach entfernt. 2. Säfte mit werthvollen oder giftigen Stoffen erst nach Abscheidung dieser Stoffe eindickt und mit den Presslingen zur weiteren Verwerthung vermischt. So erscheint es z. B. beim Saft der Rübenblätter räthlich, erst die Oxalsäure vor der Vermischung abzuscheiden, falls man den Saft nach 1 nicht ganz verwerfen will. 3. Säfte mit werthvollen Stoffen, die sich aber in reinem Zustande weder verwerthen noch leicht abscheiden lassen, ohne Weiteres eindampft und mit den Presslingen vermischt. — Zur Ausführung dieses neuen Trockenverfahrens sind erforderlich: 1. Das Erhitzen der Pflanzentheile, 2. das Auspressen des Saftes, 3. gegebenenfalls die Abscheidung werthvoller oder giftiger Stoffe, 4. das Eindicken des Saftes am besten in Mehrfach-Verdampfkörpern, 5. das Vermischen des eingedickten Saftes mit den Presslingen und gemeinsames Trocknen dieser Mischung oder vorheriges Trocknen der Presslinge und nachfolgendes Vermischen mit dem Extract. Wie bereits erwähnt, unterbleiben selbstverständlich die Vorgänge 3 bis 5, wenn es richtiger erscheint, den Saft wegen seiner minderwerthigen oder giftigen Beschaffenheit ganz zu verwerfen. — Alle diese Arbeiten werden mit in der Technik bekannten Apparaten und Maschinen ausgeführt, und zwar wird die Erhitzung abhängig gemacht von den Anforderungen, die an das Trockengut gestellt werden. Handelt es sich um Pflanzentheile, die getrocknet nur zu Futterzwecken dienen sollen, so findet das Erhitzen am vortheilhaftesten in grossen gemauerten Gruben oder Behältern statt, die etwa 0,1 m über dem Boden mit einer Siebfläche ausgestattet sind, unter welcher der Dampf eintritt. Stoffe, deren Geschmack vollständig erhalten bleiben muss, wie z. B. alle Kohlarten, Obst, Karotten u. dgl., erhitzt man in einer einfachen oder doppelten Schnecke mit fein durchlöcherten Wandungen. (Oesterr. Zucker. 1903, 748.)

Zum Trocknen von Gemüse und Obst werden nach E. Passburg (D. R. P. Nr. 143821) zwei zusammenarbeitende Vacuumtrockner *A* und *B* (Fig. 26 u. 27) benutzt. Diese enthalten etagenförmig über einander gruppirte Heizschlangen oder Heizplatten *h*, zwischen welchen das Gemüse oder das Obst auf Horden, Blechen, Rohr-

Fig. 26.

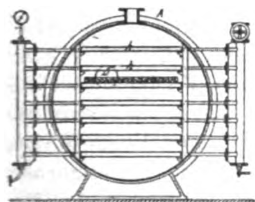
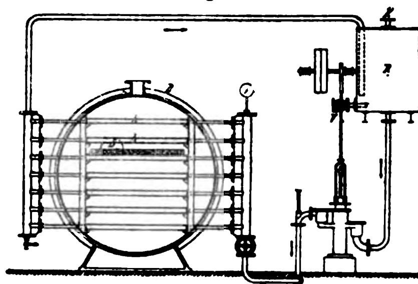


Fig. 27.



geflechten o. dgl. derart ausgebreitet wird, dass dieses Trockengut gleichmässig von oben und unten von den Wärmestrahlen der Heizkörper *h* getroffen wird. Das Gemüse, welches bei diesem ersten Stadium des Trockenvorganges bei seiner Einführung in den Trockner meistens einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 80 bis 90 Proc. seines Gewichtes enthält, kann trotz der intensiven Dampfheizung sich nicht über seine Temperatur erwärmen, bei welcher unter dem im Trockner hergestellten hohen Vacuum von etwa 700 bis 740 mm Quecksilbersäule sich das Wasser des Gemüses bez. des Obstes in Dampf verwandelt, weil alle dem Gut zugeführte Wärme zur Verdampfung verbraucht wird. Diese durch das genannte Vacuum bedingte Erwärmungstemperatur von etwa 30 bis 45° ist so niedrig, dass ein Dunkelfärben des Gemüses hierbei nicht eintritt. Dieses Verhältniss zwischen ausgleichender Wärmezuführung und Wärmeentziehung ändert sich jedoch bei fortschreitender Trocknung, und zwar nachdem das Gemüse bez. das Obst 50 bis 60 Proc. seines Gewichtes durch Verdampfung verloren hat. Die Temperatur des Gutes steigt dann über den Siedepunkt, weil nicht mehr die ganze, durch die mit Dampf geheizten Körper des Trockners zugeführte Wärmemenge zur Verdampfung des Wassers verbraucht werden kann. Das Eintreten dieser Wärmezunahme des Gemüses bez. des Obstes kann an einem vor dem Schauglas *S* des Vacuumtrockners im Trockengut befindlichen Thermometer *T* erkannt werden. — Man lässt die Temperatur denjenigen Grad nicht übersteigen, bei welchem erfahrungsgemäss das Gemüse anfängt, sich dunkel zu färben und unterbricht rechtzeitig die intensiv wirkende schnelle Dampftrocknung, indem man den Trockner öffnet und das Gemüse bez. das Obst daraus entfernt. Das Gut ist nach dieser Vortrocknung unter Dampfheizung auf ungefähr $^1/_2$ bis $^1/_3$ seines ursprünglichen Gewichtes und Volumens zusammengeschrumpft. — Zur

möglichsten Ausnutzung der Heizfläche des Vacuumtrockners wird nun der vorgetrocknete Inhalt von zwei bis drei Horden auf eine Horde gleicher Grösse geschüttet, derart, dass beispielsweise zwei oder drei der im Trockner *A* vorgetrockneten Chargen Trockengutes in einem Trockner *B* gleicher Grösse zur Fertigtrocknung Platz finden. Oder der Trockner *A* ist doppelt bez. dreifach so gross als der Nachtrockner *B*, um zur Ausnutzung bez. Bedeckung der Heizfläche desselben das genügende Trockengut zu liefern. Die Heizkörper des Vacuumtrockners *B* sind mit durchströmendem heissen Wasser von derjenigen Temperatur geheizt, welche ohne Beschädigung der Farbe des vorgetrockneten Gutes auf dasselbe einwirken darf. Die Temperatur des Heizwassers kann leicht durch Einwirkung von Dampf mittels Ventiles *V* oder durch Zulassen von kaltem Wasser durch Rohr *K* in den Wasserbehälter *R* geregelt werden. — Trotzdem bei der mit Dampf bewirkten Vortrocknung des Gemüses oder Obstes die Hälfte oder ein noch grösserer Antheil des vorhandenen Wassers unter Einwirkung von Heizdampf verdampft wird, ist die Trockendauer in dem Trockner *A* meistens nur ungefähr $^1/_2$ bis $^1/_3$ derjenigen Zeit, welche zur Fertigtrocknung in dem mit Wasser geheizten Trockner *B* erforderlich ist. Es können bei gleicher Grösse des Vor- und Fertigtrockners dieselben somit derart im zusammenhängenden Betrieb arbeiten, dass das in *A* in zwei oder drei Chargen vorgetrocknete und auf $^1/_2$ bis $^1/_3$ seines ursprünglichen Volumens zusammengeschrumpfte Gut in einer Charge im Trockner *B* untergebracht und darin zu Ende getrocknet wird.

Kartoffeltrocknerei bespricht O. Saare (Z. Spirit. 1903, 181), besonders folgende drei preisgekrönte Verfahren: 1. Verfahren von Wilhelm Knauer in Calbe a. S. Die gewaschenen und in einer für Kartoffeln besonders hergerichteten Schnitzelmaschine geschnitzelten Kartoffeln werden einem Mackensen'schen Schnitzeltrockenapparate zugeführt. Derselbe besteht aus drei Eisentrommeln von je 13 m Länge und etwa 1,5 m Durchmesser, welche mit an dem Trommelmantel angebrachten Schaufeln zum Fortbewegen der Schnitzel versehen sind, die für Kartoffeltrocknung besonders eingestellt werden müssen. Die Trommeln machen etwa 5 Umdrehungen in der Minute um ihre Achse. Die Kartoffelschnitzel werden ihnen durch Trommelvertheiler zugeführt, welche gleichzeitig das Eindringen kalter Luft verhindern. Die Feuergase werden für jede Trommel besonders auf Doppeltreppenrosten erzeugt und durch besondere Luftzüge mit frischer Luft gemischt. Exhaustoren saugen am entgegengesetzten Ende jeder Trommel die Feuergase durch die Trommel in derselben Richtung, welche die Schnitzel nehmen. Die Kartoffelschnitzel werden zunächst auf zwei der Trommeln vertheilt und in diesen angetrocknet. Die zutretende Trockenluft hat beim Eintritt in die Trommeln 750°, beim Austritt 120 bis 150°. Nach dem Verlassen der beiden Trommeln durch luftabschliessende Drehkreuze werden die angetrockneten Schnitzel einer Sammelschnecke und durch diese einem schräg ansteigenden Rechen-Förderbande zugeführt,

welches sie einer Förderschnecke und aus dieser wieder unter Vermeidung von Luftzutritt der dritten Trommel zuführt, in welcher sie bei gleicher Anfangstemperatur der Heizgase zu Ende getrocknet werden. Die Endtemperatur der Gase ist hier 180°. Durch Drehkreuz verlassen sie die Trommel und werden durch ein Hebewerk mit einer Temperatur von 70° zum Boden gehoben, dort bis zur Abkühlung ausgebreitet und dann gesackt. Die Trockenkartoffeln sind verkleistert und bisweilen etwas gebräunt. Die Rohkartoffeln waren ziemlich stark mit angefrorenen gemischt. Der geprüfte Apparat verarbeitete in 12 Stunden 337 hk Rohkartoffeln zu Trockenkartoffeln mit 17,4 Proc. Wassergehalt. Die Einrichtung, einschliesslich Gebäude und Kraftanlage, beläuft sich für die vorgefundene Anlage bei obiger Leistungsfähigkeit auf 60 000 Mk. Der Kraftbedarf betrug 30 Pferdestärken. Die Anzahl der Arbeitskräfte auf 12 Stunden 7 Personen. — 2. Verfahren der Actien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger in Darmstadt. Die Kartoffeln werden auf einer gewöhnlichen Kartoffelwäsche gewaschen und in einer Schnitzelmaschine zu Stiften von 3 : 4 mm Dicke geschnitten. Ein Hebewerk führt die Schnitzel einem Füllrumpf zu, auf dessen Boden Vertheilschnecken die Schnitzel fortlaufend in gleichmässigen Mengen dem Trockenapparat zuführen. Der geprüfte Trockenapparat setzt sich aus vier getrennt arbeitenden Theilen zusammen, welche über einander angeordnet und schräg gegen den Fussboden aufgestellt sind. Jeder derselben arbeitet selbständig für sich. Jeder Theil besteht aus einem viereckigen, flachen, geschlossenen Eisenkasten, auf dessen Bodenfläche 15 eiserne Mulden in der Längsrichtung an einander stossend, so angeordnet sind, dass letztere senkrecht zu der Fallrichtung des Kastens steht. Jede Mulde ist 3 m lang und besitzt eine Förderschnecke. Diese arbeiten in dem Sinne, dass die der ersten Mulde nach rechts, die der zweiten nach links, die der dritten wieder nach rechts und so fort befördern. Durch Ausschnitte in der Zwischenwand am Ende jeder Mulde gelangen die Kartoffelschnitzel von einer Mulde in die andere und haben also, wenn sie die letzte verlassen, einen Schlangenweg von 45 m zurückgelegt. Eine Sammelschnecke nimmt sie dann aus den vier Apparattheilen von jeder letzten Schnecke auf und führt sie einem Füllrumpf zum Sacken zu. Die Schnecken in den Mulden werden durch Gelenkketten angetrieben und machen in der Minute 2 bis 5 Umgänge. Die Heizgase werden auf einem Schrägrost erzeugt, auf ihrem Wege zu den Trockenkästen mit Luft vermischt, durch einen mit Staubkammer verbundenen Exhaustor am unteren Theile des Apparates in die einzelnen Kästen eingesaugt und streichen, durch entsprechend angebrachte Prellbleche gelenkt, über die Schnitzel hinweg. Die Anfangstemperatur der Gase beträgt 250°, die Endtemperatur 70°. — Die Schnitzel sind von heller Farbe und ziemlich stark verkleistert. Der Apparat trocknete mit vier Abtheilungen in 12 Stunden 120 hk Rohkartoffeln zu Trockenwaare mit 14,7 Proc. Wasser. Die Feuergase wurden aus Gaskoks erzeugt, von der in einer Stunde rund 75 hk verbraucht wurden. Die Kosten der

Anlage, einschliesslich Gebäude und Kraftmaschine, stellen sich für die oben genannte Leistung auf etwa 27 000 Mk. Der Kraftbedarf betrug 12 Pferdestärken. An Arbeitskräften waren für 12 Stunden 2 Männer erforderlich. — 3. Verfahren von Büttner & Meyer in Uerdingen a. Rh. Die Kartoffeln werden gewaschen und in Scheiben von 6 bis 7 mm Dicke durch eine hin- und hergehende Schneidemaschine von Doering & Sauter in Magdeburg zerkleinert. Dieselben werden Einfüllöffnungen über dem Trockenapparat zugeführt und periodisch durch Handarbeit in den Trockenapparat gebracht. Der Trockenapparat bestand aus zwei Zweihordendarren mit rund 14 qm Fläche für jede Horde. Die Kartoffelscheiben werden auf die obere Horde aufgetragen und vertheilt, vorgetrocknet und nach etwa 3 Stunden auf die unmittelbar vorher geräumte, untere Horde vertheilt und in wieder etwa 3 Stunden fertig gedarrt. Die Entleerung geschieht durch Heranschaufeln der Trockenkartoffeln an eine Schnecke, welche dieselben einem Rumpf zum Sacken zuführt. Die Feuergase zum Trocknen werden auf einem Schrägrost in gemeinschaftlicher Feuerung für beide Darren erzeugt und durch zwei Ventilatoren unter Zuziehung von frischer Luft der Sau zugeführt, in welcher sie durch drei Ausströmungsöffnungen mit Vertheilungsdächern unter die untere Hordenfläche geleitet werden, um nach Durchstreichung beider Horden durch Schlote zu entweichen. Die in die Sau eintretenden Gase haben 115 bis 120°, die durch die Dunstschläuche entweichenden 40°. Die Trockenscheiben waren von heller Farbe und theilweise verkleistert. Die hellere Farbe ist zum Theil wohl auch darauf zurückzuführen, dass die in Kurtwitz getrockneten Kartoffeln 22 Proc. Stärke hatten, die bei den erstgenannten Apparaten aber nur 18 bis 18,5 Proc. Der Apparat in der genannten Ausführung trocknete in 12 Stunden 100 hk Rohkartoffeln zu Trockenscheiben mit 11 Proc. Wassergehalt. Die Feuergase wurden aus Koks erzeugt, von der in einer Stunde rund 75 k verbraucht wurden. Die Kosten der Anlage einschliesslich Gebäude und Krafterzeugung wurden zu 30 000 Mk. veranschlagt. — In die Trockenkosten sind eingerechnet: Kraftbedarf, Brennstoffe für Erzeugung der Feuergase, Löhne, Zinsen und Amortisation (insgesammt 10 Proc. für 100 Tage) und eine Abrundungssumme für Schmiermittel, Beleuchtung, Schnitzelmesser u. a. Nicht in Rechnung gezogen sind Verpackungskosten, kaufmännische Spesen u. a., da diese nicht unmittelbar zu den Herstellungskosten gehören. Es ergaben sich darnach unter Zugrundelegung der in 12 Stunden nach obigen Angaben thatsächlich verarbeiteten Kartoffelmengen und unter der Annahme 24stündiger Arbeitszeit. Die Trockenkosten für 50 hk Rohkartoffeln

bei Knauer	zu 14,6 Pfennigen
„ Venuleth & Ellenberger	„ 16,4 „
„ Büttner & Meyer . . .	„ 23,6 „

Salicylsäure in Früchten. Traphagen und E. Burhe (J. Amer. 1903, 242) fanden in 1 k Johannisbeeren 0,6 mg Salicylsäure, in Kirschen 0,4 mg, in Pflaumen und Weinbeeren 0,3 mg. — Nach

K. Windisch (Z. Unters. 1903, 447) enthielt Himbeersaft 1,1 mg, Erdbeersaft 2,8 mg Salicylsäure im Liter.

Die Rechtsdrehung des Tonnenhonigs wird nach O. Hänle (Z. Unters. 1903, 1027) durch schwer vergährbare Dextrine veranlasst.

Fruchtmarmeladen des Handels enthalten nach v. Raumer (Z. Unters. 1903, 481) 5 bis 84 Proc. Stärkesirup.

Jams und Marmeladen bespricht A. Herzfeld (Z. Zucker. 1903, 405). Marmeladen werden in England aus Orangen oder Citronen und Zucker hergestellt. Jams mit Zucker verrührte oder eingekochte Früchte. Untersuchungen ergaben, dass die englischen Marmeladen fast sämmtlich frei von Stärkezucker sind und dass bei den wenigen Proben, in welchen Stärkezucker vorgefunden wurde, der Zusatz nicht erfolgt ist, um durch den Stärkezucker die Saccharose zu ersetzen, sondern lediglich aus äusseren Rücksichten, nämlich um die Krystallisation des Zuckers und damit das Erstarren der Waare hintan zu halten. Die englischen Jams enthalten zusammenhängende Fruchttheile, sind also nicht zerrieben, wie die meiste deutsche Waare. Sie sind ferner fast durchweg stärker eingekocht als das deutsche Product, mindestens auf etwa 70° Brix des Fruchtsaftes. Sie sind in Folge vorsichtigen Verkochens bei nicht zu hoher Temperatur und nicht zu langer Zeit aromatischer als die deutschen. Vermuthlich sind einige der Producte auch mit Fruchtsirupen, Himbeersaft u. s. w. versetzt. Dagegen zeigen die englischen und deutschen Marmeladen häufig gemeinsam den Mangel, dass sie bei längerem Stehen erstarren, was auch darauf zurückzuführen ist, dass offenbar in der Marmeladen-Industrie das in der Speisesirup-Industrie längst befolgte Gesetz unbekannt geblieben ist, wonach concentrirte zuckerhaltige Lösungen nur dann nicht oder doch nur schwer krystallisiren, wenn in ihnen gleiche Theile Rohr- und Invertzucker vorhanden sind. Die Jam- und Marmeladen-Industrie wird demnach künftig bei Herstellung ihrer Fabrikate unter Berücksichtigung des natürlichen Invertzuckergehaltes der Früchte, den Zucker theils als solchen in invertirter Form in solchem Verhältniss anwenden müssen, dass in den fertigen Waaren Rohrzucker zu Invertzucker möglichst im Verhältniss von 1 : 1 vorhanden ist, dann wird der Stärkezucker, soweit er lediglich zur Verhinderung der Krystallisation zugefügt wird, künftig zu entbehren sein. Die Acidität der englischen und deutschen Proben ist die gleiche, es sind also in England wie in Deutschland ungefähr gleich reife Früchte verwendet worden.

Marmeladen untersuchte K. Windisch (Z. Zucker. 1903, 363); die proc. Zusammensetzung war: siehe Tabelle S. 318.

Die zulässige Zuckermenge in Ananasconserven ist nach H. W. Wiley (Z. Zucker. 1903, 640) für Amerika 13 Proc.

Zur Sterilisirung von in verschlossenen Gefässen aufzubewahrenden Nahrungsmitteln werden nach Sökeland & Söhne (D. R. P. Nr. 136 144) die gefüllten, noch nicht ganz

Bezeichnung		Wasser	Trockensubstanz	Gesammtsäure (als Weinsäure berechnet)	Mineralbestandtheile	Invertzucker	Rohrzucker	Salicylsäure
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	
Kirschenmarmelade	Erzeugnisse der Geisenheimer Obstverwerthungsstation	26,25	73,75	0,30	0,469	21,36	43,10	0
Mirabellenmarmelade		25,03	74,97	0,53	0,498	20,27	49,39	0
Maulbeergelée		33,14	66,86	2,67	0,438	34,67	27,21	0
Finest Apple Jam	Englische Original-Erzeugnisse	28,03	71,97	0,40	0,376	32,34	28,11	0
Peach		28,68	71,32	0,40	0,267	16,76	46,48	0
Marmalade		33,21	66,79	0,60	0,241	39,71	19,05	0
Blackberry		24,52	75,48	0,60	0,403	26,36	20,56	0
Raspberry Currant		24,55	75,45	0,95	0,378	40,18	20,55	viel
Household Jam		31,66	68,34	0,70	0,293	48,13	14,31	0
Pine Apple		30,30	69,70	0,75	0,443	27,45	37,32	0
Apricot		27,66	72,34	0,95	0,469	25,93	37,38	0
Strawberry		—	—	—	—	—	—	0
Black Currant		28,75	71,25	1,15	0,376	48,62	14,21	viel

luftdicht verschlossenen Gefässe in einem comprimirte Luft enthaltenden Behälter der Sterilisirungstemperatur unterworfen, aus dem Behälter herausgenommen und hierauf, bevor der innere Ueberdruck ausgeglichen oder eine Rückströmung nicht sterilisirter äusserer Luft stattgefunden hat, an den nicht luftdichten Stellen mit Hilfe eines leicht zu beseitigenden Dichtungsmittels (Leim, Kleister o. dgl.) verschlossen.

Zum Sterilisiren von Flüssigkeiten wird nach L. Look (D. R. P. Nr. 140 139) über die Gefässmündung eine Kapsel aus Glas o. dgl. gestülpt, deren Wandung von der des Gefässhalses so weit absteht, dass ein nach oben geschlossener Raum entsteht. Beim Sterilisiren nimmt dieser Raum die aus dem Gefäss ausgetretene, keimfreie Luft auf und lässt sie beim Erkalten der Flüssigkeit wieder in das Gefäss zurücktreten.

Conservirungsverfahren für Nahrungsmittel. Nach E. Norton (D. R. P. Nr. 135 348) saugt man aus den mit den Nahrungsmitteln gefüllten Büchsen in einer Vacuumkammer die Luft ab, verschliesst dieselben hierauf hermetisch und sterilisirt sie mit dem unter Luftleere stehenden Inhalt durch Kochen.

Auf die zu conservirenden Stoffe wird nach A. Arche (D. R. P. Nr. 131 021) in einem geschlossenen Raum zunächst ein aus Stickstoff und Schwefeldioxyd bestehendes Gasgemisch, dann eine Mischung von geringen Mengen von Formaldehyd, Acetaldehyd, Natriumnitrat und einer Lösung von Kochsalz in Wasser, schliesslich abermals das erste Gasgemisch einwirken gelassen. Die so erhaltenen und haltbar

gemachten Producte werden hierauf noch mittels in beliebiger bekannter Weise gereinigter Luft gelüftet.

Zur Herstellung eines Backmehles aus Kartoffeln werden nach H. Königsdorf (D. R. P. Nr. 141 471) gedämpfte Kartoffeln in ungeschältem und unzerkleinertem Zustande zunächst der Einwirkung eines Vacuums ausgesetzt, worauf man in den dieselben enthaltenden Kessel heisse, trockene, indifferente Gase, insbesondere Kohlensäure einleitet. Das so erhaltene Product wird schliesslich auf mechanischem Wege unter gleichzeitiger Absonderung der Schale zerkleinert.

Zur Herstellung von Erbsenbrot werden nach G. Schaupner (D. R. P. Nr. 130 015) Erbsen und Kartoffelmehl vor ihrem Zusatz zum Brotteig gekocht, das Kartoffelmehl zweckmässig unter Zusatz von Essig. Alsdann wird die teigige Mischung in üblicher Weise zu Broten geformt und gebacken.

Verfahren zur Abscheidung von stickstoffhaltigen Substanzen und Fett aus Mais oder dessen Rückständen unter Gewinnung eines einheitlichen Eiweissstoffs. Nach E. Donard (D. R. P. Nr. 144 217) werden die Ausgangsmaterialien mit höheren Alkoholen (Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol) in der Siedehitze behandelt. Aus der erhaltenen Lösung werden die Eiweissstoffe durch ein geeignetes Fällungsmittel, insbesondere Petroläther oder Kohlenstofftetrachlorid, abgeschieden. Zwecks vollständiger Entfernung des Lösungsmittels wäscht man schliesslich den Niederschlag mit dem reinen Fällungsmittel aus.

Zur Herstellung von Speisemehl aus Hefe und Stärke wird nach J. Müller (D. R. P. Nr. 140 863) verflüssigter und auf 70 bis 80° erwärmter Hefe Stärke beliebiger Art oder Mehl zugesetzt, worauf man die Mischung trocknet und durch Mahlen in Pulverform überführt.

Zur Reinigung von Hefeextracten behandelt man nach J. Peeters (D. R. P. Nr. 142 302) die Extracte zunächst mit 2 bis 3 Th. Alkohol von 95° und den erhaltenen Rückstand hierauf 1- bis 3mal mit einer $^2/_3$ des angewendeten Extractes betragenden Alkoholmenge von gleicher Stärke. Das Product wird schliesslich in seinem etwa $2^1/_2$fachen Gewicht Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat zur Teigform oder Trockne eingedampft.

Schwefligsäure in Nahrungsmitteln ist nach K. Farnsteiner (Z. Unters. 1902, 1124) oft organisch gebunden. — Den Nachweis von Thiosulfat in Lebensmitteln beschreibt C. Arnold (Z. Unters. 1903, 550).

Zusammensetzung indischer Nahrungsmittel. M. Greshoff (Chemzg. 1903, 499) gibt zahlreiche Analysen.

Zur Herstellung von Sauerkraut werden nach Beckers & Cp. (D. R. P. Nr. 134 690) an Stelle des bisher üblichen Kochsalzes stärker wasserentziehende Alkali- oder Erdalkalisalze bez. Gemische derselben mit einander oder mit Kochsalz verwendet.

Die Sauerkrautgährung ist nach C. Wehmer (C. Bakt. 1903, 625) wesentlich anaërob und ausschliesslich im zuckerhaltigen Safte des Kohlblattes, dessen schneller und reichlicher Austritt Vorbedingung für den normalen Verlauf ist. Es findet dann alsbald Gasentbindung und Säuerung statt. Diese sind aber das Resultat zweier neben einander hergehender Processe, einer Milchsäure- und einer Alkoholgährung. Das Gas wird nur von den Erregern der Alkoholgährung producirt, welche echte Alkoholhefen sind. Der Milchsäurebildner ist dagegen ein nicht gasbildendes, unbewegliches, Gelatine nicht verflüssigendes, fakultativ anaërobes, sehr kurzes Stäbchen, das mit dem von Conrad beschriebenen Bacterium brassicae acidae keinerlei Aehnlichkeit aufweist, eher dem Bact. Güntheri ähnelt, aber doch auch von diesem durch Verhalten in Culturen merklich abweicht und vorläufig als Bact. brassicae bezeichnet wird. Es erzeugt unschwer bis über 1 Proc. Milchsäure, ist aber gegen längere Einwirkung dieser Säure in freiem Zustande sehr empfindlich. Die Alkoholhefen sind sehr gährkräftige, ausgesprochen untergährige Arten, die sowohl in sterilem Kohlsaft, 4proc. Dextroselösung, als auch in Malzauszug lebhafte Gasentwickelung hervorrufen; es wurden bisher 3 morphologisch verschiedene Arten, Saccharomyces brassicae isolirt, von denen jede bei gleichzeitiger Impfung mit Bacterium brassicae in sterilem Kohlsafte die Erscheinungen der normalen Krautgährung hervorbringt, keine aber freie Milchsäure in nachweisbarem Grade angreift. — Neben diesen Gährungserregern findet sich in den Brühen eine Anzahl anderer Bakterien und Schimmelpilze, besonders Penicillium glaucum, das aber auf den gährenden Bottichen nie zur Entwickelung gelangt, und als Schädlinge, weil Zerstörer der freien Milchsäure, Oidium lactis und 2 Kahmhefen. Sitz der Hefen, sowie des Milchsäurebildners ist ausschliesslich das Kohlblatt.

Zur Herstellung eines mehlförmigen Products aus Kaffeebohnen o. dgl. werden nach J. M. Schutz (D. R. P. Nr. 133 543) die in bekannter Weise gerösteten und grob gemahlenen Bohnen vor ihrer weiteren Zerkleinerung in einem Desintegrator mit einem die flüssigen Bestandtheile aufsaugenden Mittel, z. B. Zucker, vermischt. Durch letzteres werden die im Desintegrator durch die Wirkung der Centrifugalkraft abgeschiedenen flüssigen Bestandtheile gebunden, so dass man ohne Verlust von werthvollen Stoffen ein trockenes Mehl erhält.

Zur Herstellung von Kaffeeextract setzt M. Ekenberg (D. R. P. Nr. 144 016) dem Extractionswasser geringe Mengen Säure (Milchsäure, Essigsäure u. dgl.) zu und laugt den Kaffee bei einer Temperatur von nicht unter 95° aus. Dem zur Trockne eingedampften Extract wird etwas Kaffeefett zugesetzt, um die durch die Säure gesteigerte hygroskopische Eigenschaft desselben aufzuheben.

Herstellung zuckerhaltiger Kaffee- und Theeconserven. Nach L. Seisser (D. R. P. Nr. 131 095) wird das Aroma des Kaffees oder Thees mit Hilfe eines indifferenten Gasstromes

(Kohlensäure, Wasserstoff) von den erhitzten Materialien auf Zucker übertragen, der entaromatisirte Kaffee bez. Thee in der üblichen Weise auf Extract verarbeitet, letzterer dann mit dem die Aromastoffe enthaltenden Zucker vermischt und das Ganze schliesslich in Formen gepresst und getrocknet.

Zur Herstellung von Cacaomasse aus fetthaltigen Cacaokernen wird nach F. Neumann (D. R. P. Nr. 142 124) die Cacaomasse zwischen neben einander und paarweise unter einander angeordneten, gerauhten und sich drehenden Walzen in erhitztem Zustand auf einem kurzen, aber im Wesentlichen nur senkrechten Weg hindurchgeführt. Hierdurch soll der Verlust an Masse und Aroma vermieden werden.

Herstellung von Malzcacao. Nach J. Meinl (D. R. P. Nr. 141 273) wird zunächst sowohl das Malz, als auch der Cacao, letzterer unter Zusatz von etwa 0,2 Proc. Diastase für sich verzuckert und dann mässig geröstet. Hierauf wird die Mischung in bekannter Weise vermahlen und einige Zeit einer Temperatur von 60 bis 70° ausgesetzt.

Herstellung eines malzhaltigen Cacaopulvers nach J. Meinl (D. R. P. Nr. 144 783). Die in bekannter Weise gerösteten, aufgeschlossenen und gereinigten Cacaobohnen werden vor dem Vermahlen und Pressen mit dextrinirtem und bei einer 75° übersteigenden Temperatur geröstetem Malz in einem Verhältniss von über 20 Proc. der Gesammtmischung innig gemengt, und dieses Gemisch wird alsdann vermahlen.

Der Fettgehalt der Cacaobohnen ist nach P. Welmans (Z. öffentl. 1903, 206) auf 55 Proc. festzusetzen. — P. Drawe (das. S. 161) bespricht die Bestimmung der Schalen im gemahlenen Cacao.

Herstellung eines alkohol- und kohlensäurehaltigen Getränks aus Thee. Nach H. Cron (D. R. P. Nr. 136 006) wird ein zuckerhaltiger Absud von Thee durch Zusatz von Hefe vergohren.

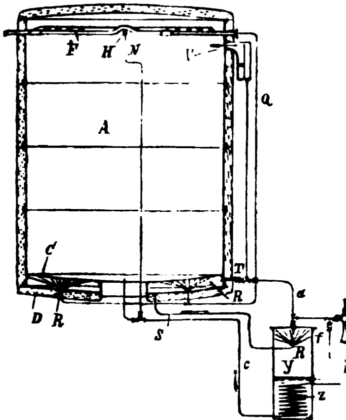
III. Gruppe.

Gährungsgewerbe.

Hefe und Gährung.

Vorrichtung zur Entfernung und Gewinnung von Gährungskohlensäure unter gleichzeitiger Abkühlung des Inhalts des Gährbottichs und der in letzteren einzuführenden Luft. Nach L. Seyboth (D. R. P. Nr. 135 542) ist im Innern des Gährgefässes *A* (Fig. 28) auf einem aus zwei Rohren gebildeten Roste unterhalb des Deckels eine Kühlschlange *F* angeordnet. Das eine dieser Rohre steht mit der Kühlschlange *F* in Verbindung, während das andere durchlöchert und an das Rohr *N* angeschlossen ist, durch welches ihm abgekühlte Luft aus dem Behälter *Y* zugeführt wird. Das aus der Kühlschlange *F* austretende Wasser geht durch Rohr *Q* zu den Brausen *R*, welche im Zwischenraum der Böden *D* und *C* angeordnet sind, kühlt diesen Raum und den Boden des Gährbottichs ab und absorbirt gleichzeitig die durch *V* aus dem Gährbottich austretende und durch Rohr *T* dem Zwischenraum zugeführte Kohlensäure. Das mit Kohlensäure geschwängerte Wasser strömt durch Rohr *S* zu der im Gefäss *Y* befindlichen Brause *R*, der die Kohlensäure durch das Rohr *a* zugeleitet wird. Das aus *R* abfliessende Wasser dient zur Abkühlung der Luft, welche durch das im Gefäss *Y* liegende Schlangenrohr *z* geleitet wird und hierauf durch *c* in das Rohr *N* tritt.

Fig. 28.



Bei dem Gährspund von O. E. Ohlsson (D. R. P. Nr. 140 051) ist gemeinsam mit der Einrichtung für die Drucklufteinführung eine Vor-

richtung zum Festpressen eines unter Gewichtbelastung stehenden Ventilkörpers auf seinen Sitz vorgesehen, zu dem Zweck, sowohl wenn man kurz vor dem Abzapfen des Fasses behufs kräftigerer Imprägnirung der Flüssigkeit kurze Zeit die Gährung unter einem höheren Kohlensäuredruck vor sich gehen lassen will, als auch wenn man unter Druck abziehen will, ein Entweichen der Druckluft an dem Ventilkörper vorbei zu verhindern.

Sammelbehälter für die Hefe und sonstigen bei der Gährung in unten verjüngten Gefässen sich ablagernden Ausscheidungen. Nach Bechaux fils (D. R. P. Nr. 135 824) verjüngt sich der Sammelbehälter unten und oben und ist an den Verjüngungsstellen mit Hähnen versehen, so dass man nach Schliessung des unteren Hahnes die Hefe aus dem Gährgefäss in den Sammelbehälter ablassen und nach Schliessung des oberen und Oeffnung des unteren Hahnes die gesammelte Hefe aus dem Behälter entfernen kann.

Zur Herstellung von Presshefe wird nach R. Lankow (D. R. P. Nr. 140 820) das Maischmaterial wie bisher für das Schaumhefeverfahren zerkleinert und eingemaischt und wie sonst bei einer Temperatur von 60 bis 62,5° (48 bis 50° R.) verzuckert. Nach Beendigung der Verzuckerung wird die warme Maische durch eine geeignete Vorrichtung (Siebmaschine u. s. w.) bis zu einem gewissen Grade von den groben Theilen der Maische geschieden. Die so gewonnene Maische kommt, nachdem sie auf Anstelltemperatur heruntergekühlt ist, in den Gährbottich des Schaumhefeverfahrens, wird dort zur Gährung angestellt, wodurch eine Vermehrung der Hefe stattfindet, welche in üblicher Weise als Schaum während der Gährung gewonnen wird. Die von der Maische ausgeschiedenen groben Bestandtheile (Hülsen und Treber, Körnerstücke) kommen entweder in einen Hochdruckdämpfer, werden daselbst verdünnt und kurze Zeit unter Hochdruck gekocht, oder sie werden in einem Bottich mit Rührwerk längere Zeit bei Siedetemperatur gebrüht. Aus der so erhaltenen Maischmasse wird, nachdem sie auf Verzuckerungstemperatur abgekühlt und durch Malzzusatz verzuckert ist, mittels einer Filterpresse oder eines Läuterbodens event. unter Zusatz von Lockerungsmitteln (Malzkeimen u. s. w.) eine Würze gezogen und letztere, wie es bei dem Würzehefeverfahren üblich ist, weiter verarbeitet.

Herstellung von Presshefe. Nach Angabe des Vereins der Spiritusfabrikanten (D. R. P. Nr. 129 302) wird bei der Säuerung der Maische für die Presshefefabrikation die Pilzsäuerung durch Zusatz eines Säuregemisches, das aus 95 bis 80 Proc. Milchsäure und 5 bis 20 Proc. flüchtiger Säuren der Fettsäurereihe besteht, ersetzt.

Im Kunsthefengut wird nach Angabe desselben Vereins (D. R. P. Nr. 129 577) die Milchsäure in der üblichen Weise durch Pilzsäuerung erzeugt und dem derart gesäuerten Gut oder aber der Mutterhefe eine flüchtige Säure der Fettsäurereihe zugesetzt. Dieser Zusatz darf jedoch im Ganzen nicht unter 5 Proc. der im Hefengut nach dem Anstellen mit Mutterhefe vorhandenen Milchsäure fallen.

Zur Herstellung von Presshefe bereitet E. Bauer (D. R. P. Nr. 130 072) die Hauptmaische in der üblichen Weise, entnimmt derselben $2^1/_2$ bis 5 Th. und versetzt diese Menge mit 0,1 Proc. Schwefelsäure oder einer anderen Mineralsäure, sowie mit etwa 1 bis $1^1/_2$ *l* einer Bierhefeauflösung von 1,08 spec. Gew. concentrirten Productes auf 1 hl Hefemaische. — Behufs Sterilisirung wird nun entweder in offenen Gefässen erhitzt, wobei eine Temperatur von 75° genügt, oder es wird das Erhitzen in geschlossenen Gefässen vorgenommen, was für die Hefereinzucht vorzuziehen ist. In letzterem Falle hat man dafür zu sorgen, dass bei der nachfolgenden Lüftung die zuströmende Luft durch ein Filter, am besten ein Baumwollfilter, geht. Die auf Gährtemperatur gekühlte Hefemaische wird in die Hefegefässe, am besten geschlossene Reinzuchtgefässe übergeführt und dort mit Mutterhefe einer früheren Operation oder mit frischer Reinhefe angestellt. Die in ihrer Thätigkeit durch Lüftung unterstützte reine Hefe gelangt in diesen für ihre Ernährung günstigen Hefemaischen zur kräftigen Entwickelung und zeichnet sich durch grosse Gährkraft aus. — Eine erhöhte Intensität der Gährung wird erreicht, wenn ausserdem für je 1 hl Maische des Hauptgährbottichs ein Zusatz von 100 cc der sterilen Nährlösung oder entsprechend weniger des eingedickten Productes gemacht wird, doch entfällt bei dreitägiger Gährzeit die Nothwendigkeit hierzu. Das Nährmittel wird aus Bierhefe durch Verflüssigung derselben in bekannter Weise hergestellt, wobei die in der Bierhefe enthaltenen Hopfenbestandtheile u. dgl. in dem Producte enthalten bleiben, wodurch eine Entwickelung von Spaltpilzen in der Hefenmaische vermieden werden soll.

Herstellung gährwirksamer, steriler Dauerhefe mittels Acetons. Nach R. Albert (D. R. P. Nr. 135 535) wird Brauereihefe nach Entfernung des Wassers durch Abpressen o. dgl. mit Aceton behandelt und hierauf von dem Aceton befreit. Zweckmässig verwendet man dabei auf 250 g Brauereihefe 2 *l* Aceton zum Abtödten der lebenden Hefe. Die Entfernung des der Hefe anhaftenden Acetons findet durch Auswaschen des Productes mit Alkohol und Aether, entweder getrennt oder in Mischung statt.

Verfahren zur Reinigung von Bierhefe. Für Backzwecke wird nach R. Raben (D. R. P. Nr. 130 290) die Hefe mit einer Magnesiumhydroxydlösung behandelt und nach dieser Behandlung zweckmässig mit Wasser gewaschen und durch Zusatz von Säure neutralisirt oder angesäuert.

Verfahren zur Ausscheidung des Protoplasmas aus der Hefe. Nach H. Buchner und M. Gruber (D. R. P. Nr. 137 643) wird feuchte, abgepresste Hefe mit einem für das Protoplasma indifferenten organischen Lösungsmittel (Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Essigäther oder andere Fettsäureäther, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, Aceton, Methylpropylketon, Glycerin) in geringer Menge (etwa 5 Proc. und weniger vom Gewicht der feuchten Hefe) innig vermischt. Anstatt die Hefe mit irgend einem der angeführten Lösungsmittel zu verkneten,

kann man auch die Dämpfe desselben auf die feuchte Hefe einwirken lassen.

Gährverfahren. R. Kusserow (D. R. P. Nr. 143 073) will dem Maischwasser Eisensalze zusetzen, um angeblich erhöhte Alkoholausbeute zu bekommen.

Apparat zum Waschen von Hefe nach F. Wrede (D. R. P. Nr. 131 515).

Gährgefässe aus Drahtglas. Nach A. Weber (D. R. P. Nr. 139 102) ist der aus Drahtglasplatten gebildete Boden mit seinen Rändern in Nuthen eines Eisenrahmens, der zwischen Eisenständern gehalten wird, eingesetzt und ruht auf Rippen der Rahmentheile auf. Zwischen diesen Rippen sind unterhalb der Stossfugen der Bodenplatten Nuthen gebildet, in welche die Ränder der Bodenplatten eingeschoben werden. Die die Seitenwände des Gefässes bildenden Drahtglasplatten sind mit ihren unteren Randtheilen durch profilirte Verbindungsstücke aus Metall, welche zwischen den Randtheilen eingeschoben sind und die Glasränder beiderseits umgreifen, an einander gefügt. — Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 143 383) ragen die Enden der in den Glasplatten enthaltenen Geflechtdrähte an den Stossrändern der Bodenplatte und der auf diese stumpf aufgesetzten Seitenplatten hervor und sind in der zwischen den Hohlständern bez. dem Bodenrahmen und der Gefässaussenwand befindlichen Cementfüllung eingebettet. Die Festigkeit der Cementfüllung kann dadurch erhöht werden, dass als Kern des Cementgusses Drähte eingebettet werden, welche durch die Ständerträger geführt sind und rings um das Gefäss laufen. — Nach M. Rosenthal (Oesterr. Brauerzg. 1903, 57) bewähren sich diese Gährgefässe.

Gährgefäss aus Cementeisenbau mit in die Wände eingebauten Kühlschlangen. Nach J. L. Seyboth (D. R. P. Nr. 143 169) sind in die Wände des Gährgefässes Kühlschlangen eingebaut, welche durch Profileisen mit dem Eisengerüst des Gefässes verbunden sind.

Behandlung der Reinzuchtapparate. Nach H. Mertens (Z. Brauw. 1903, 622) kann durch eintägiges Herführen der schon einmal durchgefallenen Reinhefe im Hansen'schen Apparat etwa dreimal so viel Hefe erzielt werden, als bei directer Entnahme der Satzhefe. Noch längeres Herführen hat keine weitere Vermehrung zur Folge und würde den Gährcylinder, dessen Verzinnung namentlich im Luft- und Kräusenraum immer stark leidet, nur unnöthig beanspruchen. — Ueber die Hefengabe und Vermehrung der Hefe im untergährigen Betriebe fand Schönfeld (1896) bei einer Hefengabe von etwas weniger als 0,5 *l* dickbreiigen Zeuges auf 1 hl Würze auf 1 cc anstellbarer Würze 15 Millionen Hefezellen, welche sich bis zu beginnender Bruchbildung auf 50 bis 60 Millionen vermehrten, worauf die weitere Vermehrung zum Stillstand kam. Rechnet man die bei der Reinzucht erhaltenen Zahlen auf 1 cc vergohrener Würze oder Kräusen um, so erhält man beim Arbeiten auf Satz 30,4 Millionen Zellen in 1 cc, beim Arbeiten auf

Kräusen 72,1 Millionen Zellen in 1 cc. Die durch Vermehrung erreichte Individuenzahl bleibt im ersten Falle hinter der des vergohrenen Bottichs zurück, übertrifft sie aber im zweiten Falle, d. h. 1 cc vergohrenen Reinzuchtbieres enthält weniger, 1 cc Reinkräusen mehr Hefezellen als 1 cc Bottichwürze bei begonnener Bruchbildung. Legt man die Hefegabe des Betriebes zu Grunde, so können mit den gewonnenen Reinkräusen (72 : 15) . 173 *l* = 8,3 hl neue Würze angestellt werden, wobei das Volumen der Kräusen mit einbezogen ist; da man, wie gesagt, schon Kräusen hat, und da ferner die Reinzucht das erste Mal immer etwas wärmer geführt wird, so kann man die anzustellende Würzemenge auch auf 15 hl ($^1/_2$ Betriebsbottich) erhöhen. Dieser wird am andern Tag angekommen sein und kann alsdann darauf geschlaucht werden. Nicht so rathsam dürfte es sein, mit den Reinzuchtkräusen gleich einen ganzen 30 hl-Betriebsbottich anzustellen. — Bei den Apparaten, welche Sterilisator und Gährcylinder in einem Gefäss vereinigen, ist das Herführen der durchgefallenen Hefe nicht durchführbar. In Folge dessen fällt bei diesen Apparaten der Vortheil der Verdreifachung der Hefeernte durch Inkräusenkommen nach vorhergegangenem Durchfallen fort, und es ist nach dieser Richtung hin der etwa 170 *l* fassende Hansen'sche Apparat, der aus getrenntem Sterilisator und Gährcylinder besteht, ebenbürtig einem dreimal so grossen Reinzuchtapparat, der aber nur aus einem Gefäss besteht, welches Sterilisator und Gährcylinder vereinigt.

Verschleimung der Hefe. Nach Barendrecht (C. Bakt. 7, 623) hat auf die Flockenbildung in der Lufthefefabrik der Säuregehalt keinen directen Einfluss. Aus schnell in Flocken sinkender Hefe wurde ein Bacterium isolirt, welches sich als das wirksame Mittel herausstellte. Das Bacterium erzeugt in Würze Milchsäure und bildet auf rohrzuckerhaltiger Würzegelatine einen schleimigen Tropfen, nicht aber bei Gegenwart von Dextrose, Lävulose, Maltose, Raffinose und Laktose. Es ist anscheinend Leuconostoc mesenteroides, wird aber vorläufig als Leuconostoc agglutinans bezeichnet, da eine von Kral erhaltene Cultur von Leuconostoc mesenteroides weder Hefe zu agglutiniren, noch Schleim aus Rohrzucker zu bilden vermochte. Die Flockenbildung von Hefe in der Technik ist also als ein Zusammenkleben der Zellen mittels des von Leuconostoc agglutinans erzeugten Schleimes aufzufassen.

Obergährige Hefen. Nach O. Reinke (W. Brauer. 1903, 125) ist das in den deutschen obergährigen Brauereien übliche Waschen und Wässern der Hefe falsch. In englischen Betrieben wäscht man weder die Hefe, noch wässert man sie, noch bewahrt man sie für gewöhnlich unter Flüssigkeiten auf, sondern stets in dickflüssigem oder ausnahmsweise in gepresstem Zustande.

Die Milchsäurebakterien der Brennereimaische, des Bieres, der Presshefe u. s. w. untersuchte eingehend W. Henneberg (Z. Spirit. 1903, 255 u. 343). Darnach kann man nach der Zellform in Maische und in hängenden Maischetröpfchen ungefähr

folgende Eintheilung der untersuchten Maischsäurebacillenarten aufstellen:

I. **Langgestreckte gerade Zellen; in hängenden Tröpfchen lange, wenig gebogene, selten sehr lange, zusammenhängende Zellfäden.**

Bacillus Delbrücki (Leichmann).
" " var. *α*.
" lactis acidi (Leichmann).
" Aderholdi.

II. **Lange, öfters gekrümmte Zellen; in hängenden Tröpfchen meist sehr lange gewundene Fädenmassen (Biermilchsäurebacillen).**

Saccharobacillus pastorianus (van Laer).
S. pastorianus var. berolinensis, dazu gehört B. fasciformis (Schönfeld und Rommel).
Bacillus Lindneri.

III. Kürzere Bacillen, meist in kurzen Ketten. **In hängenden Tröpfchen wenig** Wachsthum, kurze Ketten oder lose Zellhaufen.

Bacillus cucumeris fermentati.
Bacillus brassicae fermentatae.

IV. **Kürzere Bacillen. In hängenden Tröpfchen sehr lange, deutlich gegliederte Zellketten.**

Bacillus Beijerincki.
Bacillus Listeri.

V. **Kürzere oder längere Bacillen in längeren oder sehr langen Ketten. In hängenden Tröpfchen sehr lange Zellketten, häufig mit Knotenbildungen.**

Bacillus Leichmanni I, II, III.

VI. Von sehr verschiedener Form, einzelne kurze Zellen, **kurze Ketten und kurze Fäden.**

a) dünne, kurze Bacillen; in hängenden Tröpfchen mässig lange, gebogene Zellfäden, die gefärbt oft als Zellketten erscheinen.
   Bacillus Buchneri.
   Bacillus Wehmeri.
b) dünne, kurze Bacillen; in hängenden Tröpfchen Haufen loser Zellen, die oft Sarcina ähnliche Gruppen bilden.
   Bacillus panis fermentati.
   Bacillus Wortmanni.
c) Häufig zusammenklebende, kurze, einzelne Zellen; in hängenden Tröpfchen meist Haufen loser Zellen.
   Bacillus Hayducki.
d) In Maische und hängenden Tröpfchen dickere einzelne Zellen, Ketten und Fäden.
   Bacillus Maerckeri.

Kahmhefen aus abgepresster Brennereihefe untersuchte W. Henneberg (Z. Spirit. 1903, 64). In gut geleiteten Brennereien und Presshefefabriken werden die Kahmhefen in grösserer Menge nicht aufkommen und keinen Schaden verursachen können. Da die Kahmhefen für die Gährung und für die Triebkraft werthlos sind, sollten sie in der Presshefe in merkbarer Menge nicht vorhanden sein. Die Anwesenheit von grösserer Menge Kahmhefe scheint zugleich mit einer grösseren Menge Bakterien u. dgl. Hand in Hand zu gehen, sie kann also als ein Zeichen von „unrein gewordener Hefe" aufgefasst werden.

Verhalten der Hefen in mineralischen Nährlösungen mit Rücksicht auf Melassebrennereien. Versuche von

A. Kossowicz (Z. landw. Oesterr. 1903) ergaben, dass ein grösserer Kalizusatz zur Nährlösung die Gährung verzögert, und zwar gilt dies für KCl, KH_2PO_4, K_2SO_4, citronensaures und asparaginsaures Kali. Es ist jedoch unverkennbar, dass, sofern der Kalizusatz nicht zu sehr hoch ist (16 Proc. KCl), bald eine Gewöhnung an die Kalisalze eintritt, so dass geringere Concentrationen in der Folge sogar die Gährung befördern. — Die Verzögerung der Gährung ist im Allgemeinen um so stärker, je kleiner das Moleculargewicht des Kalisalzes. Das asparaginsaure Kali mit dem Moleculargewicht 209 (2 K) hat eine geringere gährungsverzögernde Wirkung als KCl (74,4). Da aber K_2SO_4 weniger die Gährung beeinflusst als KH_2PO_4, darf man auch folgern, dass auch die Art der Bindung von Einfluss auf die Verzögerung der Gährung ist, dass also die Dissociation der Salze bez. die Natur der Ionen eine Rolle spielt. Jedenfalls können Schwankungen im Kaligehalte, wie sie in den einzelnen Maischen der Melassebrennereien vorkommen, einen recht merklichen Einfluss auf den Verlauf der darin in Gang gesetzten Gährung ausüben.

Die Morphologie der Brennereihefen Rasse II und XII bespricht W. Henneberg (Z. Spirit. 1903, 91).

Die Reinhefe Rasse XII erfordert nach E. Parow (Z. Spirit. 1903, 1) geringen Steigraum und bewirkt ruhige, lange anhaltende Gährung. Es wird ein geringer Säuregehalt der reifen Hefe empfohlen. — Nach Brauer (das. S. 472) bewährt sich diese Hefe XII. Der erste Bottich vergohr von 23 auf 0,4° B., und die Vergährung ist seither selbst bei 25proc. Maischen nicht über 0,5° B., meist 0,2 bis 0,3°, gekommen bez. so weit heruntergegangen.

Den Einfluss der Farb- und Gerbstoffe auf die Thätigkeit der Hefen untersuchte Rosenstiehl (Z. Spirit. 1903, 359) mit Hefe aus gährendem Apfelmost. Darnach werden die Gerbstoffe gleich wie die Farbstoffe aufgenommen. Es ist ein Vorgang, der mit dem Färben oder Beizen der Faserstoffe vergleichbar ist. — Durch die Bindung eines natürlichen Bestandtheiles des Mostes durch die Hefenzellen wird die Substanz der lebenden Organismen verändert und dementsprechend in ihren physiologischen Thätigkeiten geschwächt. Merkwürdigerweise ist es die einzig charakteristische, die am ersten eingebüsst wird; nur die der Fortpflanzung bleibt bis zuletzt erhalten. Dadurch ist es bewiesen, dass aus thätigen Hefen man solche erhalten kann, die den Zucker nicht mehr vergähren, wohl aber sich in der Nährflüssigkeit vermehren. Diese Veränderung ist aber nicht dauernd. Entfernt man deren Ursachen, so erlangen die Hefen ihre früheren Eigenschaften wieder. — Andererseits gibt es auch Fälle, in welchen der Zucker vergohren wird, ohne dass die Vermehrung der Zellen bemerkbar wäre. Wenn man fertiggegohrenem Wein 2 g Zucker auf 1 *l* und thätige Hefe (etwa 1 bis 2 cc) zusetzt, so entsteht eine Gährung, die durch die Entwickelung von Kohlensäure bemerkbar wird, aber die Zellen bilden keine Sprossen. In diesem Falle ist nur noch die Function als Ferment erhalten. Die andere Function, die der Vermehrung ist abgeschafft, aber

nur so lange die Ursache dieser Hemmung besteht. In frischen Most eingetragen, erlangen die so geschwächten Hefen rasch ihre frühere Thätigkeit wieder. Alkohol hemmt die Fortpflanzung, und Färben der Hefen beeinträchtigt deren Gährungsvermögen.

Wirkung der Abietinsäure auf Fermente. Nach J. Effront (C. r. 136, 1556) können Milchsäure- und Buttersäurefermente, Bierhefen u. s. w. für sich in Würze gezüchtet werden, welche 0,1 Proc. Abietinsäure enthält, ohne dass sich eine Einwirkung auf die Entwickelung oder auf die entstandenen Producte geltend macht. Wenn das Nährsubstrat mit zwei oder mehreren Arten von Fermenten geimpft wurde, so erhält man eine Entwickelung derjenigen Art, welche im Anfang in der Nährlösung vorherrschte. Wenn man also eine mit Abietinsäure versetzte Würze mit einer grossen Menge Hefe und wenig Milchsäureferment impft, so erfolgt eine reichliche Vermehrung der Hefe, ohne dass sich das Milchsäureferment entwickelt; das entgegengesetzte Resultat erhält man, wenn das Verhältniss zwischen Hefe und Milchsäureferment umgekehrt wird. Die Abietinsäure kann durch Colophonium ersetzt werden. Bei Anwendung des Colophoniums in der Brennerei wie in der Melassebrennerei ist Sterilisation und Säuerung der Maische überflüssig; man vergährt mit einer sehr verringerten Hefemenge und vermehrt die Ausbeute an Alkohol. Aehnliche Ergebnisse wurden in dem Brauereibetrieb erhalten. Die Anwendung des Colophoniums will Effront in allen Zweigen der Gährungsindustrie als Conservirungsmittel gegen Infectionen einführen.

Die Infection mit wilden Hefen durch das Holz der Gährbottiche bespricht Schönfeld (W. Brauer. 1903, 313 u. 586). — E. Migula (das. S. 565) empfiehlt das Pichen, andere das Paraffiniren oder Lackiren (das. S. 566 u. 597). — Vergleichende Gährungsversuche von F. Smits (Z. Brauw. 1903, 170) sprechen zu Gunsten des Lackirens der Gährbottiche.

Den Einfluss von atmosphärischer Luft auf obergährige Hefe untersuchte J. van Hest (Z. Brauw. 1903, 757). Darnach ist Luft bez. Sauerstoff für das Leben obergähriger Hefe unbedingt nöthig, jedoch kann man ohne oder doch mindestens mit sehr wenig Luft noch neun Generationen durchführen, ohne dass darunter die Attenuation merklich leidet. Selbst die grosse Anzahl todter Zellen war nicht im Stande, den Vergährungsgrad einzuschränken. Fernere Versuche zeigten, dass die Zufuhr von Luft während der Gährung (wodurch die gährende Würze in starker Bewegung gehalten wird) die Vervielfältigung der Hefe befördert, aber auf Kosten ihrer guten Eigenschaften. Bei fortgesetzter Cultur mit Luftzufuhr werden die Hefezellen kleiner und die Attenuation geringer. Die kleinen Hefezellen enthalten eine abnormal geringe Menge Cymase und haben im Verhältniss zu ihrer Anzahl, also individuell, eine abnormal geringe Menge Stickstoff resorbirt. Die Würze enthält eine genügende Menge resorptionsfähiger Stickstoffverbindungen, so dass die Möglichkeit, die Hefe habe zu wenig

Stickstoffverbindungen aufgenommen, weil kein resorptionsfähiger Stickstoff vorräthig war, ganz ausgeschlossen ist. Mithin bleibt keine andere Erklärung übrig, als dass die Hefezellen den Stickstoff zu zweierlei Zwecken resorbiren. Erstens zum Aufbau junger Zellen und um die Körper der Mutterzellen auf ihrem normalen Bestand zu erhalten, und zweitens zur Production von Cymase. Die natürlichste Eigenschaft scheint auch bei der Hefe die Fortpflanzung ihrer Art zu sein, während dem die Production von Cymase, in dem Maasse, als sie jetzt regelmässig in den Brauereien vorkommt, wohl grösstentheils als eine durch Cultur anerzogene Eigenschaft betrachtet werden darf.

Uebermässiges Lüften ist nach H. Wichmann (B. Brauer. 1903, 67) bedenklich. Die Hefezellen aus einer stark gelüfteten Gährung zeigen deutliches Bestreben sich zu strecken, die langgestreckten Formen herrschen vor und selbst wurstförmige, sogen. Pastorianus-Formen sind häufig. Dass mit diesen morphologischen Veränderungen auch physiologische verknüpft sind, ist wahrscheinlich, und Geschmacksänderungen im Biere sind dann eine natürliche Folge. Allgemein bekannt ist es, dass das Bier des Vacuumverfahrens sich durch ein aufdringliches Jungbouquet, Hefebouquet, auszeichnet, welches ein Haupthinderniss für die Verbreitung dieses Verfahrens ist. Dieses Bouquet soll nach und nach, besonders durch Abfüllen auf Flaschen vollständig verschwinden. Jedenfalls ist es so charakteristisch, dass man das Vacuumbier von einem unter sonst gleichen Bedingungen hergestellten, normal vergohrenen Bier unterscheiden kann. Diesen typischen Geruch und Geschmack wird man mit Recht auf die übermässige Lüftung zurückführen, unter welcher die Gährung verläuft (durch das Vacuum im Gährgefäss wird fortwährend sterile Luft eingesaugt) und am richtigsten als „Luftgeschmack“ bezeichnen können. — Ein ähnlicher Geschmack zeigte sich auch dort, wo die Vermehrung der Hefe durch häufiges Aufziehen mittels Luftinjectoren allzusehr gefördert wurde; es erscheint auch wahrscheinlich, dass manches durch einen „zu reinen Geschmack“, „Reinhefegeschmack“ auffällige Bier, diesen Geschmack nicht der Reinhefe, sondern dem Lüften verdankt. — Der Einfluss sehr starken Lüftens kommt am deutlichsten wohl in der Presshefefabrikation zum Ausdrucke. Beim Lüftungsverfahren erhält man bedeutend mehr Hefe als ohne Lüftung, aber die Alkoholausbeute ist geringer. In diesem Falle hat man auch eine zweite Schattenseite des übermässigen Lüftens der Gährung erkannt, nämlich die reichliche Entwickelung luftliebender Mikroorganismen, darunter insbesondere die biertrübenden Mykodermen. Diese morphologischen und physiologischen Abänderungen der Hefe durch die Lüftung erlangen aber auch weitere Bedeutung, insofern sie sich auf die nachfolgenden Generationen vererben können, wie man dies bei Reinzuchthefen beobachten kann.

Die Verwendung von nach dem Lufthefeverfahren hergestellter Reinhefe für die Herstellung obergähriger Biere hat sich nach F. Schönfeld (W. Brauer. 1903, 275) nunmehr bewährt.

Die Neigung zur Vererbung bei den Brauereihefen bespricht F. R. Moritz (J. Federated 1903, 3); er vergleicht das ungebührlich lange Halten einer Hefenart in der Brauerei mit übertriebener Inzucht. Bei der letzteren spielen Umgebung u. dgl. nur eine geringere Rolle in der Modificirung der vererbten Fehler, aber bei der Hefe übt die fortgesetzte Wirkung einer Bedingung wahrscheinlich einen grösseren Einfluss auf das Gleichgewicht der Varietäten und deshalb auf die Wirksamkeit der Hefe als Braumaterial aus, als die rein erblichen Mängel. Wenn eine Hefe in einer Brauerei degenerirt und sie wird noch weiter geführt, so wird die Degeneration wahrscheinlich noch zunehmen, da die ungünstigen Factoren voraussichtlich beständige sind, und jedesmal, wenn die Hefe diesen ausgesetzt wird, erleidet sie eine neue Beeinträchtigung. Wenn man dagegen frühzeitig einen Hefenwechsel vornimmt, dann hat man Aussicht auf Umgehung der Störung, jedenfalls aber eine Zeit, in der die Factoren, welche die Gebrauchshefe schädigten, noch keinen Einfluss auf den Wechsel haben können, und in einigen günstigen Fällen kann die Fähigkeit einer neuen Hefe, der schlechten Wirkung von Factoren in einer Brauerei Widerstand zu leisten, einige Zeit lang unvermindert vorhanden sein. Wenn sich aber der Wechsel als günstig erweist, dann kann er erneuert werden, sobald sich Zeichen für ein Nachgeben gegen örtliche Verhältnisse bemerkbar machen. (Vgl. Z. Bierbr. 1903, 369.)

Obergährige Deckenhefe soll nach J. van Hest (Z. Brauw. 1903, 787) wenig gewässert werden. Bringt man obergährige Hefe in destillirtes Wasser, dann sind nach 5 Minuten 30 Proc. der Hefezellen getödtet, und nimmt man wenig Hefe auf viel Wasser, dann wird der grösste Theil getödtet. Reines Wasser ist ein sehr starkes Gift für die Hefezellen, weil ein Theil des Inhaltes der Zellen so rasch und energisch den Zellen entzogen wird, dass sie sterben. Ebenso ist bekannt, dass weiches Wasser viel Stickstoffverbindungen aus den Zellen auslaugt. Vom bakteriologischen Standpunkt aus müsste zum Waschen der Hefe stets sterilisirtes Wasser gebraucht werden oder doch Wasser, das sehr wenig Bakterien enthält, weil man sonst mehr Bakterien in die Hefe bringt, als vorher darin waren. Es werden die Bakterien während des Absetzens mechanisch aus dem Wasser mit der Hefe nach dem Boden genommen, und auf diese Weise wird nicht die Hefe, sondern das Wasser von Bakterien gereinigt.

Grundsätze der Hefenvermehrung. M. Delbrück (W. Brauer. 1903, 25) stellt folgende Sätze auf: 1. Unter gleichen Verhältnissen, insbesondere bei gleichartig zusammengesetzten Maischen und Würzen finden sich in dem gleichem Raume bei beendetem Wachsthum der Hefe die gleiche Anzahl von Hefezellen. — 2. Demgemäss ist das Aussaatquantum an Hefezellen für die schliessliche Ernte gleichgültig. Bei grösserem Aussaatquantum findet eine geringere, bei geringerem Aussaatquantum eine stärkere Vermehrung statt. — 3. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass die Hefezellen gegenseitig eine

störende Wirkung ausüben. Jede thätige Hefezelle beherrscht um sich herum einen gewissen Raum, in welchem sie eine neue Hefezelle nicht aufkommen lässt. Der besondere Grund dieser Erscheinung wird darin zu suchen sein, dass die Ausscheidungsstoffe der Hefe ihr selbst und deshalb ihrem Artgenossen schädlich sind. Es kommt in Betracht hauptsächlich Alkohol und Kohlensäure, aber auch Fuselöle, Eiweissumsatzstoffe u. s. w. Da die Kohlensäure der Hauptsache nach aus der Flüssigkeit entweicht, so ist der in der Flüssigkeit verbleibende Alkohol meistentheils entscheidend. Bei Kaltgährungen, wie in der untergährigen Brauerei, ist aber der Alkoholgehalt so gering und der Kohlensäuregehalt so gross, dass hier umgekehrt der Kohlensäure die Hauptrolle zufällt; Kohlensäure ist zehnmal so giftig für die Hefe als Alkohol. — 4. Die einzelnen Heferassen sind verschieden alkohol- und kohlensäureempfindlich; dies ist die Ursache dafür, dass die eine früher, die andere später mit der Vermehrung aussetzt. Es können natürlich auch andere Ausscheidungsstoffe entscheidend sein. — 5. Der ausgesprochene erste Grundsatz ist nur dann zutreffend, wenn die Hefezellen oder die Flüssigkeit mit den Hefezellen sich in gleichmässiger ruhiger Bewegung befindet, so dass die Zellen gleichmässig durch die ganze Flüssigkeit vertheilt sind. Wird ein Theil nach oben durch Trieb ausgeschieden oder ein Theil durch Absetzen zu Boden gehen, so wird die Vermehrung der in der Flüssigkeit vertheilt bleibenden Zellen günstig beeinflusst, für sie ist dann Raum vorhanden. Diese Wirkung wird jedoch nur so lange eintreten, bis der für die Vermehrung höchst zulässige Alkohol- oder Kohlensäuregehalt erreicht ist. Denn sie sind gleichmässig in der Flüssigkeit vertheilt, ihre Wirkung wird nicht durch das Ausscheiden der Hefezellen beeinflusst. Versuche, ob sich eine grössere Hefevermehrung durch systematisches Abscheiden eines Theiles der schon gebildeten Zellen erreichen lässt, liegen noch nicht vor. — 6. Der Hauptversuch, mit welchem sich das grundlegende Gesetz erweisen lässt, besteht darin, dass man eine gegebene Menge Flüssigkeit mit verschiedenen Mengen von Saathefe anstellt. Die mikroskopische Beobachtung lehrt, dass bei einer gewissen geringen Aussaat sämmtliche Zellen zum Sprossen kommen und je nach Stärke der Saat ein, zwei oder mehr neue Zellen bilden, dass ferner bei steigenden Aussaatquantitäten die Sprossthätigkeit einzelner Zellen unterbunden wird (die stärksten Individuen kommen zur Vermehrung), dass endlich bei einem sehr grossen Aussaatquantum (10 Proc. des Gewichts der Flüssigkeit in abgepresster Hefe) sämmtliche Zellen in der Sprossung versagen. Dieser Versuch lässt sich bequem im Laboratorium anstellen, er entspricht aber auch den in der Praxis gemachten Beobachtungen, sowohl in den Würzen der Brauereien, als auch bei den angesäuerten Zuchtflüssigkeiten der Brennereien und ihren Hauptmaischen. — 7. Liegen ungleichartige Nährflüssigkeiten vor, so treten folgende Veränderungen ein: In sehr dünnen Flüssigkeiten ist die auf einem gewissen Raum entstehende Zellenzahl eine geringere; denn es fehlt an Nährstoff. Die Zellenzahl wächst mit der Menge des

zur Verfügung gestellten Nährstoffes, jedoch nur so lange, als durch die Ansammlung von Alkohol die Vermehrung nicht verhindert wird. Im Allgemeinen genügen 4 Proc. Alkohol, um der Vermehrung eine Grenze zu setzen. Würze und Maische von einer Concentration, die Ueberschreitung dieses Alkoholgehaltes gestattet, geben nicht die ihrem Nährstoffgehalt entsprechende Hefevermehrung. Will man die Höchstzahl von Zellen erreichen, so darf dieser Alkoholgehalt bei der Gährung auch nicht annähernd entstehen. Die Hefefabrikanten, welche mit Würzen arbeiten, haben eine Würzeconcentration von vielleicht 7 Proc. am Saccharometer. — 8. Durch gesteigerten Zutritt von Luft, sei es, dass sehr flache Gährgefässe verwendet werden, sei es, dass Luft direct eingeblasen wird, wird die Vermehrung eine stärkere. Die Anregung der Sprossthätigkeit durch den Sauerstoff der Luft ist eine so grosse, dass die höhere Zellenzahl schon erreicht ist, bevor die Störung durch die Ansammlung von Alkohol eintritt. — 9. Aber auch die Bewegung, besonders die Anfangsbewegung bei der Gährung führt zu Abänderungen der entstehenden Zellenzahl. Die Ausscheidungsstoffe wirken nicht nur auf Nachbarzellen, sondern auch auf die Aussaatzellen selbst. Wird die Flüssigkeit bewegt, so wird die einzelne Zelle selbst von ihrem Standorte weggeführt; sie tritt aus den in ihrer unmittelbaren Umgebung sich befindenden Ausscheidungsstoff heraus, sie streift sie gewissermaassen ab und kommt in die neue Nahrung gebende Stellen, welche durch die bereiten Nährstoffe Anregung zur Sprossung geben. — 10. Diese Anfangsbewegung kann hervorgebracht werden durch ein Rührwerk, sie kann aber auch gegeben werden durch die Zahl der Saathefezellen und die Art dieser Zufügung. Ein zu geringes Aussaatquantum hat auch eine geringere Vermehrung zur Folge, weil wegen mangelnder Kohlensäureentwickelung die Anfangsbewegung fehlt. Wird der Zusatz in der Weise bewirkt, dass die Saathefe vorgestellt wird, d. h. wird nicht abgepresste Hefe in der Flüssigkeit vertheilt, sondern eine schon in Gährung befindliche mit der Aussaathefe versetzte Flüssigkeit hinzugefügt, so ist von vornherein Bewegung vorhanden und zwar aus mehreren Gründen: Die gegebene Aussaatmenge, mit einem kleinen Theil der Gährflüssigkeit versetzt, bringt diese sofort, da Zellen im Ueberfluss vorhanden sind, in starke Gährung und Bewegung. Diese starke Bewegung wird nach Zusatz zur Hauptflüssigkeit sofort auf die letztere übertragen, und zwar weil die Zellen bereits alle zur Sprossung angesetzt haben, also eine stärkere Gährwirkung vorhanden ist und ferner nicht bloss Hefezellen, sondern auch kohlensäurehaltige Flüssigkeit zugesetzt wird. Die stärkste Vermehrung gibt daher das ununterbrochene Gährverfahren, nach welchem in einen grossen Gährbottich zunächst die Anstellhefe mit wenig Würze gegeben wird und nun continuirlich vielleicht auf 24 Stunden vertheilt ein Strom frischer Nährflüssigkeit bis zur Füllung des Gefässes zufliesst. — 11. Die Art und Menge der Ausscheidungsstoffe hängt auch von dem physiologischen Zustand der Hefezellen ab, die Vermehrung

steht daher auch in Zusammenhang mit dem physiologischen Zustand der Saathefe.

Reine Anstellhefe für Obergährung wird nach F. Schönfeld (Jahrb. f. Brauer. Berlin 1902) unter Zuführung eines sehr starken Luftstromes zu einer Würze von schwacher Concentration hergestellt. Hefe, welche zu der Gruppe der hochvergährenden, dem Frohberg-Typus angehörigen Hefen zu rechnen war, gab in der Praxis eine niedrige Vergährung und grobgriesigen Bruch. Später zeigte die Hefe plötzlich ganz andere Eigenschaften bei der Gährung. Die Klärung wurde schlecht, die Biere vergohren zu hoch und schmeckten nicht mehr voll. Die Nachgährung war mangelhaft, zum Theil ganz unzureichend. Möglicherweise liegt die Ursache der Erscheinung schon in dem im Laboratorium geübten Züchtungsverfahren. Bei der Aussaathefe, welche beim Ueberimpfen stets reichlich gelüftet wurde, häufte sich möglicherweise die Wirkung dieser Behandlung mit Luft, zumal die Rückimpfung in den Pasteurkolben und die Verwendung der Hefe aus diesen Kolben sehr oft erfolgte. — Es wurde nun das Verfahren dahin geändert, dass von der Originalcultur in bestimmten Zwischenräumen Abimpfungen gemacht und die Saathefe im Pasteurkolben nur einige Male verwendet wurde. Ausserdem wurde das Verfahren im Lüftungsbottich geändert. Es wurde in dem grossen Bottich nur wenig gelüftet. Seit dieser Zeit gab die Hefe niemals wieder eine zu hohe Vergährung und nahm niemals staubige Beschaffenheit an. — Nothwendig ist das Vorstellen der Hefe. — Durch das Aufbewahren leidet die Flockenbildung der Hefe, und wird auch die Cymase in der Hefezelle geschwächt. Soll die Hefe ihren Cymasegehalt ungeschwächt von Gährung zu Gährung übertragen und ihre Eigenschaften, namentlich die Fähigkeit, Bruch zu bilden, beibehalten, so ist das einzig richtige Mittel die Fortpflanzung von Bottich zu Bottich, ohne Lagerung und ohne Wässerung. Ein zu trockenes Pressen der Hefe soll vermieden werden. Denn hat sich eine solche zu trockene Hefe nur etwas erwärmt, so hat sie die Fähigkeit der Klumpenbildung verloren. — Das Wässern der Hefe wirkt schwächend.

Zum Nachweise von Unterhefe in gelagerter Presshefe gibt man nach Bau in Reagensgläser je 10 cc einer 1proc. Melitrioselösung, fügt zu dieser 0,4 g der zu untersuchenden Hefe und verschliesst mit Watte. Drei Reagensgläser werden mit derselben Hefe beschickt und bei 30° aufbewahrt. Nach 1-, 2- und 3mal 24 Stunden nimmt man je ein Reagensgläschen, filtrirt und misst von dem Filtrat 3 cc ab und versetzt diese mit 1 cc Fehling'scher Lösung. Die so gefüllten Reagensgläschen werden dann 5 Minuten im Wasserbad erhitzt und nach dem Absetzen des Niederschlages geprüft. Ist die so behandelte, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit aus dem ursprünglichen Röhrchen, welches 24 Stunden bei 30° gestanden hatte, blau, so enthielt die Hefe über 10 Proc. Unterhefe. Ist das Gleiche nach 48 Stunden der Fall, so kann man auf einen Gehalt von etwa 5 Proc. Unterhefe schliessen. Ist die Flüssigkeit erst nach 72 Stunden blau, so

liegt eine Verunreinigung mit etwa 1 Proc. Unterhefe vor. Zeigt dagegen die Lösung nach 72 Stunden keine Blaufärbung, so ist die Hefe frei von Unterhefe. — Nach Versuchen von O. Saare und G. Bode (Z. Spirit. 1903, 1) hat eine selbst bis zum völligen Verderben ausgedehnte Lagerzeit einer Hefe keinen Einfluss auf die Sicherheit des Nachweises von Unterhefe in Presshefe nach der Bau'schen Methode, sofern man das Vorhandensein der ersteren erst dann als sicher annimmt, wenn die Bau'sche Methode auf über 10 Proc. derselben hinweist. In dem Falle aber, wo nach der Bau'schen Methode in einer Presshefe ein Gehalt von 10 Proc. Bierhefe (Unterhefe) gefunden worden ist, kann natürlich nicht der Beweis als erbracht angenommen werden, dass der fertigen Presshefe 10 Proc. Bierhefe beigemischt worden sind. Damit ist nur ein Verdacht gegeben und es bedarf einer ausserhalb der Thätigkeit des Analytikers liegenden Feststellung, ob eine absichtliche Beimischung stattgefunden hat, oder ob andere Umstände, z. B. die Verwendung von Unterhefe enthaltender Stellhefe zur Erklärung des Befundes führen.

Nachweis von untergähriger Bierhefe in Presshefe. P. Lindner (Z. Spirit. 1903, 229) findet, dass das Verhalten gegen Melitriose nicht ausschlaggebend ist, ob eine Hefe als Unterhefe (Bierhefe) oder als Presshefe bezeichnet werden soll. Die untergährige Bierhefe hat sich nach Bau wie eine obergährige Presshefe verhalten, die obergährige Getreidepresshefe wie eine untergährige Bierhefe. Bierhefen und Presshefen lassen sich nicht auf chemischem Wege als das charakterisiren, was sie sind. Hier müssen biologische Merkmale mit herangezogen werden, wie das Keimungsbild, die Flockenbildung, die Sporenbildung, der Gährversuch u. s. w. — Bei der Feststellung der Gesammtcharaktere wird in erster Linie Werth zu legen sein auf den Gährversuch; hefige Decke und lockerer Bodensatz, der sich im Wasser staubig vertheilt, werden als die wichtigsten Eigenschaften einer Presshefe gelten müssen. Kommt dazu noch leichte Sporenbildung und das Bestreben zur Bildung linearer Sprossverbände, dann ist der Typus einer Presshefe vorhanden, auch wenn Melitriose vollständig vergohren wird. Es ist auch nicht einzusehen, warum gerade das Verhalten der Melitriose gegenüber, die ja in Getreidemaischen nicht vorhanden ist, für den Charakter einer Hefe als obergährig oder untergährig maassgebend sein soll. Dass bis auf ganz vereinzelte Ausnahmen die Presshefen Melitriose nicht vollständig vergähren, ist lediglich ein merkwürdiger Zufall. Statt der Bau'schen Methode wird es vielleicht einfacher sein, die Gährversuche im hohlen Objectträger mit Melibiose anzustellen. Der Versuch gibt schon nach einigen Stunden ein Resultat und kann auch vom Praktiker leicht ausgeführt werden, wenn er sich selbst überzeugen will, ob seine Anstellhefe Melibiose unvergohren lässt. Für die Frage der Flockenbildung kann vielleicht die Plattencultur in Form der Pinselstrichcultur verwerthet werden, insofern es sich bisher gezeigt hat, dass selbst kleine auf Gelatine gewachsene Colonien schon diesbezügliche Unterschiede

zeigen, je nachdem sie einer Ober- oder Unterhefe angehören. Auch die Tropfencultur in der Petrischale wird gute Aufschlüsse geben.

Zur Bestimmung der Anzahl Hefenzellen in 1 *l* obergähriger Anstellhefe werden nach J. van Hest (W. Brauer. 1903, 614) 100 cc Anstellhefe durch Schleudern von der Flüssigkeit befreit; 10 g dieser Centrifugenhefe enthalten im Mittel 2,5 g Trockensubstanz und darin etwa 700 000 Millionen Hefezellen.

Einfluss von Alkohol auf die an Brauereimaterialien sich vorfindenden Organismen. Nach Versuchen von P. R. Sollied (Z. Spirit. 1903, 481) sind auf Grünmalz vorkommende Pediokokken selbst bei 10proc. Alkohol entwickelungsfähig. Bei Brauereimalz wird durch Zusatz von 5 bis 7,5 Proc. Alkohol ausnahmslos die Bakterienentwickelung gehemmt, aber nicht vollständig unterdrückt. Es gibt keinen grossen Unterschied, ob 5 oder 7,5 Proc. Alkohol zugesetzt wurde. Am häufigsten wurden Pediokokken, Streptokokken, Milchsäure- und Essigsäurebakterien beobachtet. Die beste Nährflüssigkeit war Würze und Hefewasser, am wenigsten gut Bier.

Die Wirkung des Aethylalkoholes auf Mikroorganismen ist nach G. Wirgin (Z. Hyg. 40, 307) sehr verschieden. Einige werden schon durch 0,1 Proc. Alkohol geschädigt, andere vertragen selbst 7 Proc.

Den Einfluss der Gährungsproducte auf Hefe untersuchte F. Thibaut (C. Bakt. 9, 743 u. 821). Das Inversionsvermögen der Hefen wird durch Zusatz ihrer eigenen Gährungsproducte sowohl bei Zimmer-, als auch bei Kellertemperatur bedeutend beeinträchtigt, bei Hefe Frohberg mehr als bei Pastorianus. Aehnlich ist der Einfluss von Gährungsproducten der anderen Art, doch wird Frohberg durch die Pastorianus-Producte weniger als durch die eigenen beeinflusst. Die Vermehrungsenergie wird durch die eigenen Producte bei Kellertemperatur erheblich verringert, bei Zimmertemperatur hingegen innerhalb gewisser Grenzen erhöht. Das Vermehrungsvermögen wird bei beiden Temperaturen erhöht; nur bewirken bei Frohberg 50 Proc. Gährproducte bei Kellertemperatur eine Erniedrigung. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich bei Zusatz der wechselseitigen Gährproducte, und zwar wirken auf das Vermehrungsvermögen von Frohberg die Pastorianus-Producte in höherem Maasse als die eigenen. Gährungsenergie und Gährvermögen werden durch die eigenen Producte meist erheblich beeinträchtigt, durch die Frohberg-Producte (5 Proc.) erfährt Pastorianus bei Kellertemperatur eine ausserordentliche Zunahme der Gährungsenergie, Frohberg erleidet durch 5 Proc. Pastorianusproducte bei Kellertemperatur Einbusse der Gährungsenergie um mehr als 50 Proc., durch 20 und 50 Proc. eine Steigerung.

Ameisensäure bei der Alkoholgährung bildet sich nach P. Thomas (C. r. 136, 1015), wenn man Hefen auf der Oberfläche einer Zuckerlösung züchtet, welche neben etwas Essigsäure Harnstoff, Ammoniumcarbonat, Asparaginsäure u. dgl. enthält.

Die Anlage von Plattenculturen zur sog. Pinselstrichcultur beschreibt P. Lindner (W. Brauer. 1903, 57), ferner die Tropfencultur für die biologische Betriebscontrole (das S. 219).

Zur biologischen Analyse der untergährigen Bierhefe will P. Lindner (W. Brauer. 1903, 369) die zu untersuchende Hefe auf steriler Unterlage trocknen lassen, dann mit sterilem Wasser anrühren und aufs Deckgläschen in Form der Adhäsionscultur, jedoch nicht in allzu dünner Schicht auftragen. Stehenlassen bei Zimmertemperatur oder bei höherer (vielleicht 25°); nach 1 bis 2 Tagen mikroskopiren.

Sporenbildung bei Saccharomyces apiculatus bespricht P. Lindner (Z. Spirit. 1903, 471). Morphologisch steht die Apiculatushefe dem S. Ludwigii nahe, von dem ja bekannt ist, dass er Sporen bildet. Während bei diesem jedoch meist 3 bis 4 Sporen in der Sporenmutterzelle gebildet werden, hat sich die Apiculatushefe bisher als einsporig gezeigt.

Fortpflanzung der Hefezelle. A. Hirschbruch (C. Bakt. 1902, 512) beobachtete ausser Zellen, die neben einem rothen Kern auch blau gefärbte Corpuscula enthielten, auch solche, wo anscheinend ein rother und blauer Fadenknäuel zusammengetreten waren zur Bildung eines Verschmelzungskörpers. Nach dieser feinsten Vermischung seiner beiden Grundsubstanzen beginnt die Theilung des verändert zusammengesetzten Kernes. Dem Blaupolkörper will Hirschbruch männlichen Charakter zuweisen, dem roth gefärbten den weiblichen, so dass also jede Zelle beiderlei Geschlecht enthielte und dass in jeder Zelle eine hermaphrodytische Selbstbefruchtung stattfände (?).

Sprosspilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen, untersuchte H. Will (Z. Brauw. 1903, 297). Darnach ist für diese gehopfte Bierwürze ein guter Nährboden und vermögen sich dieselben auch bei den niederen Temperaturen, bei welchen die Hauptgährung von untergährigen Bieren verläuft, wenn auch nur langsam und in verschiedenem Grade zu vermehren. Geschmack und Geruch der Würze werden hierbei beeinflusst. In keinem Falle tritt jedoch der Geschmack und der Geruch in auffälliger oder aufdringlicher Weise hervor. — Die Würze wird durch die Sprosspilze, wenn überhaupt nur in geringem Grade entfärbt. Die Acidität derselben nimmt in den meisten Fällen während der Entwickelung der Sprosspilze ab. — Die meisten der vorliegenden Sprosspilze können sich während der Hauptgährung von untergähriger Bierhefe in gehopfter Würze überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Umfang vermehren, sie werden sowohl bei schwacher wie bei starker Einsaat meist schon während der ersten Gährung, sicher aber nach mehreren Gährungen unterdrückt. Die gährende Hefe scheint auch dann noch ein Hemmniss für die Sprosspilze zu sein, wenn die Gährthätigkeit, wie bei der Nachgährung, schon sehr stark vermindert ist. Dagegen vermögen die meisten der vorliegenden Sprosspilze in möglichst hefefreiem

Bier bei Luftzutritt zu wachsen. Wenn sie daher während der Gährung unterdrückt werden, so können nicht der Alkohol oder andere giftig wirkende Umsatzproducte der Bierhefe eine Hauptrolle dabei spielen. — Krankheitserscheinungen wie Beeinflussung des Geruches, Trübung oder Fadenziehen wurden während der Entwickelung der Sprosspilze im Bier nicht beobachtet.

Hitzige Hefe ist nach M. Delbrück (W. Brauer. 1903, 257) eiweissreich. Die eiweissreiche Hefe hat die Möglichkeit in sich, enzymreich zu werden. Welche Art der Enzyme entstehen, ob es Umsatz-, Kraft- oder Kampfenzyme sind, das hängt von den besonderen Lebensumständen ab. Neigt die Enzymbildung zur Peptasebildung, so unterliegt die eiweissreiche Hefe leicht der Selbstzerstörung. Die eiweissreiche Hefe wird daher, je nach der Behandlung, zur gährkräftigsten oder auch, wenn sie zur Peptasebildung kommt, zur leicht verderblichen. Der Ausdruck „hitzige Hefe" wird also in seiner Bedeutung dahin zu erweitern sein, dass er einen zu starker Thätigkeit, aber auch zu starker inneren Veränderungen neigenden Zustand charakterisirt.

Untersuchungen über die Physiologie und Morphologie der Alkoholfermente. E. C. Hansen bespricht in den bekannten Carlsberger C. r. 1902 besonders Mucorarten (vgl. Z. Brauw. 1903, 50).

Die Bestimmung des Glykogens in Hefe geschieht nach J. Grüss (W. Brauer. 1903, 1) mittels Jod. An der Aufnahme des Jods von der Hefe sind nicht nur das Glykogen, sondern auch die Eiweissstoffe betheiligt, da bei höherer Temperatur an der Luft und in Gegenwart von genügender Feuchtigkeit die Hefe ihr Glykogen verliert, so gibt die Differenz der Jodmengen, welche von glykogenhaltiger und glykogenfreier Hefe aufgenommen werden, ein Maass ab für den Glykogengehalt.

Beiträge zur Chemie der Hefe, besonders die Extractstoffe derselben bespricht Th. Sedlmayr in seiner Dissertation (München).

Stickstoffverbrauch während der Gährung. Nach P. Petit (Brasseur français 1903) enthalten die Biere nach der Hauptgährung noch 57 bis 84 Proc. des Stickstoffes der Würze. Ein Theil dieses Stickstoffes wird noch während der Nachgährung aufgebraucht. Die Gesammtmenge des verbrauchten Stickstoffs belief sich im Höchstfalle auf 49 Proc., zuweilen aber nur 30 Proc. des Würzestickstoffs. — Wenn ein Bier frei ist von durch die Hefe assimilirbarem Stickstoff, so kann sich die Hefe, die das Bier vergohren hat, nicht mehr weiter entwickeln, oder aber sie verringert ihren Stickstoffgehalt. Die Bakterien aber begnügen sich noch mit dem für die Hefe nicht assimilirbaren Eiweiss. Es ist also die Menge der im Malze enthaltenen, nicht coagulirbaren Eiweissstoffe bestimmend für den Werth des Malzes bezüglich der Haltbarkeit des Bieres.

Bestandtheile der Hefe. Von O. Hinsberg und E. Roos (Z. physiol. 1903, 1) wurden aus untergähriger Bierhefe folgende Ver-

bindungen dargestellt: 1. Hefecholesterin $C_{26}H_{44}O$, farblose Blättchen vom Schmelzp. 159°; nicht identisch mit Caulosterin; vielleicht noch nicht einheitlich. 2. Aetherisches Oel der Hefe, farbloses Oel mit Hyacinthengeruch; mit Wasserdämpfen flüchtig. 3. Säure $C_{15}H_{30}O_2$, farblose, glanzlose Blättchen vom Schmelzp. 56°. 4. Säure $C_{12}H_{22}O_2$(?), farb- und geruchloses Oel. Der Geruch der ranzig gewordenen Säure ist charakteristisch. 5. Säure $C_{18}H_{34}O_2$(?), farbloses Oel, Siedep. 210 bis 220° (12 mm). — Nach ferneren Angaben derselben (Münch. med. Wochenschr. 1903, 1196) kommt die abführende Wirkung der Hefe dem in den alkoholischen Auszug übergehenden Neutralfett, dem sog. Cerolin, zu, welches als mildes Abführmittel empfohlen wird. Es hat sich ferner ergeben, dass auch die Wirkung der Hefe bei Furunkulose und ähnlichen Erkrankungen der Haut, in einer Reihe von Fällen ebenfalls durch das Cerolin hervorgebracht werden kann.

Die Spaltung der Hefennucleïnsäuren durch Bakterien bespricht A. Schittenhelm (Z. physiol. 39, 203; 40, 70).

Bildung stark schmeckender Stoffe durch Einwirkung von Hefe auf Eiweiss beobachtete Th. Bokorny (Chemzg. 1903, 5). Er laugte frische Brauereihefe mit kochend heissem Wasser aus, um die schmeckenden Bestandtheile zu erhalten. Das stark eingedämpfte Filtrat gab mit Ammonsulfat eine Fällung, im Filtrat davon fällte Phosphorwolframsäure einen Niederschlag. Die concentrirte Hefenauskochung gab mit Alkohol einen Niederschlag, der beim Trocknen ein gelblichgraues, geschmackloses Pulver lieferte. Das alkoholische Filtrat zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft, ergab eine schwer ganz zu trocknende Masse von Fleischextract ähnlicher Farbe und eben solchem Geschmack und Geruch, doch schmeckte sie wesentlich schärfer. — Es kann angenommen werden, dass sowohl beim gewöhnlichen Trocknen der Hefe an der Luft, als auch beim nachherigen Ansetzen dieser trockenen Hefe mit einprocentiger Säure eine Proteolyse der Hefeeiweissstoffe selbst vor sich geht, die von der Bildung stark schmeckender wasserlöslicher Stoffe begleitet ist.

Beiträge zur Kenntniss der Hefe. Nach Versuchen von J. van Hest (Z. Brauw. 1903, 701) resorbirt gute Aussaathefe unmittelbar nach der Vermischung mit Würze keine Stickstoffverbindungen und erhöht den Stickstoffgehalt der Würze nicht. Minder gute Hefe oder vielleicht unzweckmässig gewaschene Hefe resorbirt unmittelbar nach der Vermischung mit Würze Stickstoffverbindungen. Schlechte oder abgeschwächte und dadurch viele todte Zellen enthaltende Hefe erhöht den Stickstoffgehalt der Würze, und künstlich abgetödtete Hefe erhöht den Stickstoffgehalt der Würze sehr viel. — Ferner findet die Wirkung der Cymase bis zu einem gewissen Punkte ohne Vervielfältigung der Hefezellen statt; sie ist von der Temperatur unabhängig; 1 *l* Normal-Anstellhefe hat eine hinreichende Menge Cymase in Vorrath, um 0,87 k Zucker umzusetzen. — Fernere Versuche ergaben, dass die Hefezellen, welche auf Nährböden, die gar keinen Zucker enthalten, cultivirt werden,

Cymase bilden, und dass diese Cymase aufgehäuft werden kann. Die Menge der gebildeten Cymase ist also nicht abhängig von dem Cymaseverbrauch, sondern scheint vielmehr ein Product zu sein, wovon jede Hefezelle unter bestimmten Lebensverhältnissen eine bestimmte Menge erzeugt.

Hefepresssaft. Nach J. Meisenheimer (Z. physiol. 37, 518) vergährt Cymase auch noch in starker Verdünnung, doch in erheblicher Weise nur bei Gegenwart eines Eiweisskörpers (Hühnereiweiss). Die Wirkung des letzteren kann zweierlei Ursachen haben, indem es als colloidaler Körper die Beständigkeit der gleichfalls colloidalen Cymase erhöht oder letztere vor dem Angriff der proteolytischen Enzyme des Hefepresssaftes schützt. Rapp hat durch Eintragen von Hefepresssaft in Aceton kein Dauerpräparat von befriedigenden Eigenschaften erhalten. Durch Erhöhung der Acetonmenge (10 Th. auf 1 Th. Presssaft) erhält man ein ausgezeichnetes Präparat, das an Gährkraft bisweilen dem frischen Presssaft überlegen ist, offenbar weil die störenden proteolytischen Enzyme empfindlicher gegen Aceton sind als Cymase. — Zu Presssaftconcentration durch Ausfrieren lässt man in hohen Cylindern den ganzen Saft gefrieren und erhält beim Aufthauen zwei leicht trennbare Schichten, eine obere farblose, cymasearme und eine rothbraune, unten schwimmende von starker Gährkraft.

Die Hefeextracte Siris, Ovos, Wuk sind nach H. Zellner (Z. Hyg. 42, 461) im Wesentlichen gleich. Rein äusserlich können sie wohl als Ersatzmittel der Fleischextracte dienen, da der Geschmack von daraus bereiteter Bouillon ganz gut, wenn auch anders als bei dem Fleischextract ist. Ob freilich gerade die werthvollen Bestandtheile des Fleischextractes auch in den Hefeextracten vorhanden sind, muss erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden. Physiologisch kann die Verwendung der Hefeextracte wegen des hohen Gehaltes an Nucleïnstoffen vielleicht zu Bedenken Anlass geben. Jedenfalls ist es unberechtigt, die Präparate als solche von hohem Nährwerth anzupreisen, nachdem diese irrige Auffassung für die Fleischextracte beseitigt ist. (Vgl. S. 319.)

Eine allgemeine Theorie über die Wirkung einiger Enzyme sucht V. Henri (C. r. 135, 916) aufzustellen.

Die Wirkung der Enzyme prüfte A. Brown (J. Soc. 1902, 373) in Beziehung auf das Massenwirkungsgesetz. Er nimmt eine Verbindung zwischen Enzym und Abbausubstanz an. — R. O. Herzog (Z. physiol. 37, 383; 38, 396) bespricht die Reactionsgeschwindigkeiten.

Gährungserscheinungen sind nach R. O. Herzog (Z. physiol. 37, 381) vom Leben der Zelle trennbare Vorgänge. Er hat lebenskräftige Culturen von Bact. acidi lactici (Hüppe) mit Kieselguhr geschüttelt, so dass sich die Masse leicht absaugen liess, diese möglichst gut abgepresst und mit eiskaltem Methylalkohol 10 Minuten in Berührung gelassen. Darauf wurde der abgegossene Brei mit Aether verrührt, dieser abgesaugt, das Verrühren mit Aether wiederholt und die Masse

bei 37° getrocknet. Das weisse geruchlose Pulver enthielt keine lebenden Zellen, war aber im Stande, Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln.

Enzymwirkung und Gährung. H. Fischer (C. Bakt. 1903, 452 u. 547) bestreitet, dass nach der Entdeckung der Cymase die alkoholische Gährung nur noch ein chemischer, nicht mehr als physiologischer Vorgang anzusehen sei. Ein physiologischer Vorgang, der chemisch erklärt ist, hört darum nicht auf, physiologisch zu sein. Die Cymase ist wegen vieler Uebereinstimmungen im Verhalten den activen Eiweissstoffen zuzuzählen; besonders wird auf die latente Lebensfähigkeit im trockenen Zustand hingewiesen, die in Samen, Sporen u. a. ihr Analogon hat. Die Gährung ist aber ein physiologischer Vorgang als Wirkung eines activen Eiweissstoffes, sodann wegen der Rolle, die ihr als Energiequelle im Leben der Zelle zukommt.

Enzymhypothese. J. E. Abelous und H. Ribaut (C. r. 137, 268) haben Eiweisslösungen und Bierhefeextract mit Schwefel auf 45, 62, 80, 95 und 125° erhitzt und dabei wachsende Mengen von Schwefelwasserstoff erhalten. Diese Beobachtungen stehen nach ihrer Ansicht durchaus im Widerspruch mit der Enzymhypothese, lassen vielmehr darauf schliessen, dass das Philothion ebenso wenig wie die lösliche Hydrogenase existirt.

Die Umkehrbarkeit der Wirkung der Enzyme untersuchte C. Hill (J. Soc. 1903, 578). Darnach liefert die synthetische Wirkung, die maltasehaltige Hefenauszüge auf Dextrose ausüben, zwei isomere Biosen; die eine, neue, ist Revertose, die andere, nicht isolirte, ist wahrscheinlich Maltose. Die Bildung einer kleinen Menge von Dextrin ist auf die Diastase des Hefenauszuges zurückzuführen. Die Takadiastase und die Enzyme des Pankreas besitzen eine reversibele Wirkung auf Dextrose.

Oxydase und Peroxydase in pflanzlichen Säften sind nach K. Aso (Bull. Tokyo 1903, 481) keine Peroxyde.

Die Peroxydase ist nach J. Grüss (Ber. bot. Ges. 21, 356) das Reversionsenzym der Oxydase. Sie reducirt H_2O_2, spaltet ferner Sauerstoff noch aus anderen Verbindungen, und zwar aus Kaliumpermanganat, aus den Oxydationsproducten des Di- und Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorids, ab. Man könnte nun einwenden, dass z. B. die Hefezellen stark Sauerstoff aus H_2O_2 abspalten, aber nicht Guajak in Gegenwart dieser Körper zu spalten vermögen. Die Farbstoffreaction der Hefeperoxydase lässt sich aber aus H_2O_2 hervorrufen, wenn man statt Guajak das Ursol d hinzusetzt. Hefeoxydase und Hefeperoxydase reagiren beide nicht auf Guajak, im Gegensatz zu den beiden entsprechenden Enzymen, welche in der Kartoffelknolle sich vorfinden und durch welche Guajak gebläut wird. Zufolge der Farbreaction mit H_2O_2 und Ursol d an der Hefezelle erscheint der Reductionskörper als eine Peroxydase. — Extrahirt man Hefe, die einige Zeit gelagert hatte, also starke Oxydasereaction zeigt, fortgesetzt mit Aceton, so wird das Sauerstoff übertragende Enzym völlig zerstört; dagegen bleibt die peroxydasische Wirkung erhalten. Von

Aceton befreite Hefe ergab folgende Reactionen: H_2O_2 wurde energisch gespalten, Ursol d mit H_2O_2 färbte sich sogleich tief schwarz, und die Sauerstoffverbindung von Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid wurde entfärbt. Man kann beide Enzyme durch Diffusion trennen, indem man in eine Verreibung von gelagerter obergähriger Hefe mit Glycerin einen Streifen Filtrirpapier hineinhängt und darin die Flüssigkeit aufsteigen lässt. Während die Hefezellen im Glycerin noch reich an Oxydase waren, war die Peroxydase durch den Papierstreifen aufgesogen worden und konnte in einer gewissen Höhe desselben nachgewiesen werden. Die Oxydasemenge wird bei der Gährung wahrscheinlich vermindert, wodurch die Wirkung der Peroxydase vorherrschend wird.

Melibiase, Maltase, Invertase und Cymase vergleicht A. Bau (Z. Spirit. 1903, 19). Das Enzym Melibiase wird in der Hefe vernichtet durch Einwirkung von Oxalsäure in 1proc. Lösung, Schwefelsäure 1 und 5 Proc., Salzsäure 0,91 Proc., Natriumhydroxyd 1 Proc., Silbernitrat 0,1 Proc., Quecksilberchlorid 0,1 und 0,02 Proc.; mehr oder minder stark geschwächt war es durch Essigsäure 1 Proc., Oxalsäure 0,5 Proc., Schwefelsäure 0,2 Proc., kohlensaures Natrium 1 Proc., Natriumhydroxyd 0,5 Proc., Silbernitrat 0,02 Proc., Alkohol von 95 Vol.-Proc. — Das Enzym Maltase wurde zerstört durch Essigsäure 1 Proc., Oxalsäure 1 und 0,5 Proc., Milchsäure 1 Proc., Weinsäure 4 Proc., Schwefelsäure 1 und 0,5 Proc., Salzsäure 0,91 Proc., Natriumhydroxyd 1 Proc., Silbernitrat 0,1, 0,02, 0,01 Proc., Quecksilberchlorid 0,1 Proc. Geschädigt wurde das Enzym durch Oxalsäure 0,2 Proc., kohlensaures Natrium 1 Proc., Natriumhydroxyd 0,5 Proc., Quecksilberchlorid 0,02 und Alkohol von 95 Vol.-Proc. — Die Invertase wurde zerstört durch Behandeln der Hefe mit Natriumhydroxyd von 1 und 0,5 Proc., Silbernitrat 0,1 Proc.; eine Schwächung war nachzuweisen bei Quecksilberchlorid 0,1 Proc.; die übrigen Reagentien waren ohne merkliche Schädigung für die Invertase. Die Cymase war nicht vernichtet worden durch Behandeln der Hefe mit folgenden Lösungen: Essigsäure 0,5 und 0,2 Proc., Milchsäure 0,5 Proc., Weinsäure 2 und 1 Proc., Schwefelsäure 0,2 und 0,1 Proc., Salzsäure 0,1 Proc., kohlensaures Natrium 0,5 bis 0,1 Proc., Natriumhydroxyd 0,2 und 0,1 Proc., Alkohol von 15 Vol.-Proc. — Nach ihrem Verhalten gegenüber Austrocknen gruppiren sich diese Enzyme so, dass Invertase das widerstandsfähigste Enzym ist, dann folgen Melibiase und Maltase, zwischen denen ein auffälliger Unterschied gegen Austrocknen nicht nachzuweisen war, den Beschluss macht die Zymase, als empfindlichstes Enzym. — Die Tödtungstemperatur liegt für Maltase bei 55°, für Melibiase bei 70°, für Invertase bei 75°. (Vgl. W. Brauer. 1903, 578.) — Im Vergleich der Enzyme stellt sich die Optimaltemperatur folgendermaassen dar. Invertase bei 52°, Melibiase bei 50°, Maltase bei 40°. — Für Prüfung der gegenseitigen Beeinflussung der Enzyme wurde gewaschene und abgepresste untergährige Bierhefe 5 Stunden lang einer Temperatur von 45° ausgesetzt. Von dem dickflüssigen Brei wurde ein Theil filtrirt und dieser wie der Rückstand ge-

sondert untersucht. Das Filtrat war gegen Phenolphtaleïn und gegen Lakmus schwach sauer und enthielt noch etwas coagulirbares Eiweiss. Weder im Filtrat, noch im Rückstand liess sich Cymase nachweisen, dagegen war in beiden Theilen Invertase ungeschwächt, Melibiose- und Maltoselösung wurden ziemlich stark gespalten (Osazonprobe), so dass die Enzyme Melibiase und Maltase nicht oder nur gering geschwächt waren. — Hefepresssaft blieb 8 Tage lang bei einer Durchschnittstemperatur von 20° stehen. Die anfänglich hellbräunliche Lösung färbte sich braunschwarz und roch stark nach Schwefelwasserstoff. Bei der Untersuchung ergab sich, dass Melibiase wie auch Invertase in sehr kräftiger Wirksamkeit vorhanden waren, Maltase und selbstverständlich auch Cymase waren verschwunden. — Drei Wochen alter Presssaft, der 8 Tage ohne Conservirungsmittel bei etwa 17° stand, dann mit einer grossen Menge Toluol versetzt wurde, zeigte gegenüber Melibiose und Rohrzucker eine starke Wirkung, während Maltose nicht mehr gespalten wurde. — Presssaft wurde 1 Stunde lang auf 30° und 1 Stunde auf 40° erhitzt. In beiden Fällen waren die Enzyme Melibiase und Invertase ungeschwächt, Maltase dagegen abgetödtet. Hefe wurde mit einer Lösung, enthaltend 1 Proc. Pepsin (Merck) und 0,1 Proc. Salzsäure 24 Stunden bei 37° digerirt. Im Filtrat liess sich nur Invertase nachweisen, in der abfiltrirten Hefe ausser Invertase auch Melibiase, dagegen nicht Maltase. Die untersuchten Hefenenzyme gruppiren sich demnach in Bezug auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber proteolytischen Enzymen folgendermaassen: Invertase, Melibiase, Maltase, Cymase.

Die Bedeutung der Enzyme im Hefenleben bespricht M. Delbrück (W. Brauer. 1903, 65, 269 u. 501) im Zusammenhang mit Kampfenzymen. 1. Für die Hefe ist nicht nur ihr Gehalt an Cymase und Diastasen charakteristisch, obgleich gährungstechnisch diese zunächst in Betracht kommen, sondern auch der Gehalt an Peptase. Peptatische Hefen haben Staubcharakter, peptasearme Hefen haben Bruchcharakter; die ersteren geben leere, die anderen volle Biere. — 2. Die Diastase, die Peptase und auch die Fett spaltende Lipase können als Verdauungsenzyme bezeichnet werden, denn sie haben die Aufgabe, die Nährstoffe für die Hefe zu präpariren. Sie sind aber auch Gehilfen der Oxydase, wenn angenommen werden darf, dass diese nur abgebaute Stoffe zur Verwerthung bringt. Indem die Peptase Eiweiss abbaut, schafft sie auch Material für die die Athmung unterhaltende Oxydase. — 3. Die Hefen enthalten für alle diejenigen Stoffe lösende Enzyme, welche als Reservestoffe in ihr vorkommen. Die Hefe enthält also ein Glykogenenzym (eine Diastase). Diejenigen Hefen, die keine Diastase haben, zeigen auch kein Glykogen. — 4. Die Enzyme der Hefe haben Innendienst und Aussendienst; Aussendienst, indem sie aus der Zelle austreten und in der Bierwürze selbst zur Wirkung kommen, Innendienst, indem sie die Reservestoffe der Hefe zur Weiterverarbeitung aufschliessen. Solche Reservestoffe sind das Eiweiss, das Glykogen, das Fett. Diese Aufschliessung findet statt zwecks Verathmung oder zwecks

Bildung der Baustoffe für neue Zellen. Auch die Cymase ist eine Gehilfin der Oxydase. Ihre Wirkung stellt den ersten Akt der Athmung dar; eines ihrer Erzeugnisse, der Alkohol, kann von der Hefe weiter verarbeitet werden. Wird Alkohol von der Hefenzelle ausgeschieden, so muss man von einer Ueberschussarbeit der Cymase sprechen. Der Geschmack des Bieres wird durch Eiweissumsatzstoffe bedingt, welche, im Innendienst von der Peptase hergestellt, zur Zeit nicht verwendbar, also im Ueberschuss vorhanden, aus der Hefenzelle austreten. Die Eiweissumsatzstoffe sind auch Nährstoffe der Hefe. — 5. Bei Ueberschussarbeit der Enzyme zerstört sich der Organismus selbst, denn alle in ihm aufgespeicherten Stoffe werden gelöst. Er kann sich nur erhalten, wenn dem Abbau ein gleichwerthiger Aufbau gegenüber steht. Diesen vermittelt in bisher wenig bekannter Weise das lebendige Princip des Organismus; die Athmung ist hierbei die Energiequelle. — 6. Zu dieser Lebensabwandlung tritt hinzu der Kampf mit Gegnern, auch die Hefenzellen eines Stammes bekämpfen einander, der Stärkere überwindet den Schwächeren und nur die starken Zellen kommen zum Sprossen. Nach Lindner kann auch eine Arbeitstheilung zwischen den Hefen in Frage kommen. Schärfer wird der Kampf, wenn Hefen gegen Spaltpilze im Felde stehen. Jedem Thier, jeder Pflanze stehen Kampfmittel zur Verfügung, und so erfasst man die Enzyme richtig, wenn man ihre Bedeutung für den Kampf studirt. Die Cymase ist ein Kampfenzym; indem sie Alkohol und Kohlensäure bildet, schädigt sie den diese nicht ertragenden Organismus. Die Cymasebildung wird gefördert, wenn giftige Stoffe, vielleicht von Gegnern erzeugt, auf die Hefe einwirken. Gegenwart von Buttersäure fördert die Gährwirkung der Hefe. Peptase ist ein Kampfenzym, wenn sie befähigt ist, gewisse Gegner zur Auflösung und dadurch zur Vernichtung zu bringen. Auch ein conglutinirendes Enzym will man in der Hefe gefunden haben; es hüllt die feindlichen Körper ein und setzt sie dadurch ausser Gefecht. Ein besonderes Studium wird die Frage sein, ob es Antikörper der Hefe gibt, welche auf Reizung mit bestimmten Giften oder bei Gegenwart schädlicher Pilzgegner gebildet werden.

Für Einflüsse der Züchtigungsverhältnisse auf die Qualität der erzeugten Hefe bei Voraussetzung der Rassenreinheit eines sterilen Nährbodens ergibt sich ferner: 1. unter gleichen Verhältnissen entsteht auf gleichem Raum bei einer bestimmten Heferasse eine genau bestimmte Anzahl von Zellen. Die Menge der Zellen ist daher genau begrenzt durch das gegebene Quantum Würze. — 2. Das Aussaatquantum ist daher für die Zahl der am Ende der Gährung vorhandenen Zellen gleichgültig. — 3. Wird von vornherein die mögliche Endzahl als Aussaat gegeben, so findet keine Vermehrung statt. Es gibt daher Gährung ohne Vermehrung der Hefe. — 4. Eine der Ursachen der Bildung einer begrenzten Zahl von Hefenzellen liegt in der störenden Wirkung der gebildeten Umsatzstoffe (Alkohol, Kohlensäure, Eiweissumsatz). — 5. Die Rassen unterscheiden sich durch ihre Fähigkeit Umsatzstoffe zu ertragen;

dies ist die Ursache ihrer verschiedenen Vermehrungsfähigkeit. — 6. Da der Raum die Zahl der Zellen bedingt, so liefert principiell concentrirte Würze die gleiche Menge von Hefe wie dünne, jedoch nur dann, wenn bei der dünnen Würze die Concentration soweit geht, dass das Maximum der für die betreffenden Hefenrasse erträglichen Menge an Umsatzstoffen entsteht. — 7. Durch Lüftung wird die Zahl der Hefenzellen verändert; die Umsatzstoffe entstehen durch Abbau; die Lüftung bedingt die Verwendung der letzteren zum Aufbau. — 8. Aehnliche Wirkungen haben mechanische Bewegung, continuirliche Gährungsführung. — 9. Ist die Aussaatmenge auf die Quantität der Hefenernte ohne Einfluss, so übt sie doch eine erhebliche Einwirkung auf die Qualität der entstehenden Hefe. Geringe Aussaat bildet die Möglichkeit zur Bildung zahlreicher junger Zellen, bei stärkster Aussaat hat man es nur mit der Ausbildung der vorhandenen alten Zellen zu thun.

Wein.

Gährspund von N. Müller (D. R. P. Nr. 136 081 u. 136 082) mit Gummiventil.

Zur Entfernung des Niederschlages aus Wein, welcher sich in verkorkten Flaschen befindet, kehrt A. D'Avis (D. R. P. Nr. 143 692) den Flaschenhals nach unten und führt zwischen diesem und dem Kork ein Röhrchen, oder, falls der erforderliche Druck in der Flasche nicht genügt, zwei oder mehr Röhrchen ein, durch welche der auf dem Kork ruhende Niederschlag, nöthigenfalls unter Zuhilfenahme von eingepresstem Gas oder von eingepresster Flüssigkeit, entfernt wird.

Enthefen und Klären von Wein in Flaschen. Nach J. Maurer (D. R. P. Nr. 142 503) ist der Stopfenkörper mit einem Vorsprung und einer diesen umgebenden Rinne versehen. Wird die Flasche mit diesem Stopfen in üblicher Weise in eine geneigte und allmählich in eine steilere Stellung gebracht, so gelangt der an der Wandung herabgleitende Niederschlag in die Rinne des Stopfens. Es wird alsdann der Stopfen mit dem Niederschlag entfernt und durch einen anderen gewöhnlichen Stopfen ersetzt.

Das Gefäss für das Enthefen von Champagner u. dgl. ist nach O. Henckell (D. R. P. Nr. 144 147) durch einen schrägen Siebboden in zwei Räume getrennt, von denen der obere vorn eine Oeffnung zum Einhalten der Flaschen und einen seitlich am unteren Ende des Siebbodens befindlichen Schlitz besitzt, durch welchen die Korke u. s. w. nach aussen fallen, während der untere Raum für die Aufnahme des Abspritzweines dient, so dass dieser mit den Korken u. s. w. nicht in Berührung kommt.

Flaschenverschluss zum Enthefen von Champagner in Flaschen. Nach A. Drusenbaum (D. R. P. Nr. 138 162) wird der Verschlussdeckel, welcher mit nach abwärts gerichteten Nasen versehen ist, mittels eines Ringes auf dem Flaschenhals gehalten. Der

Ring ist im Flaschenhals drehbar gelagert, hat Aussparungen zum Durchtritt der Verschlussdeckelnasen und wird ferner am Flaschenhals mittels einer Hülse gehalten. Wird der Ring mittels eines Schlüssels gedreht, bis seine Aussparungen in Stellung zu den Ansätzen des Verschlussdeckels kommen, so gibt letzerer dem Innendruck nach und wird abgeworfen, wobei ein Enthefen des Champagners stattfindet.

Verfahren zur Herstellung klarer schäumender Weine o. dgl. mittels Imprägnirung mit Kohlensäure. Nach G. Driancourt (D. R. P. Nr. 144 300) wird Wein o. dgl. zunächst mit einer gewissen Menge Kohlensäure unter Druck imprägnirt und hierauf der Druck wieder aufgehoben, indem man das Gas entweichen lässt. Alsdann lässt man Kohlensäure unter doppelt so starkem Druck als der schliessliche Druck einwirken, so dass der Wein in dünnen Schichten in Berührung mit dem Gas kommt, um bei diesem erhöhten Drucke unlösliche Stoffe zu fällen. Schliesslich bringt man den Wein in die Gebrauchsgefässe, nachdem man ihn zuvor unter einem Druck filtrirt hat, der dem in diesen Gefässen herrschenden Druck gleich ist.

Die Klärung von Wein, Bier u. dgl. erfolgt nach F. Dannert (D. R. P. Nr. 131 870) durch Zusatz einer Caseïnboraxlösung zum Wein, Bier u. dgl.

Zum Klären von Wein und Spirituosen werden nach C. A. Heinz (D. R. P. Nr. 138 062) Zinkvitriol und Blutlaugensalz in äquivalenten Mengen zugesetzt.

Klärmittel für Wein. Nach K. Windisch (Z. Unters. 1903, 452) besteht diese von Jungnickel & Lohmann in Hamburg in den Handel gebrachte „Heinz Schnellklärung“ aus einem Packet Gelatine, einer Lösung Nr. 1, welche in 100 cc 11,4 g krystallisirtes, mit etwas Zinkchlorid verunreinigtes Zinksulfat enthält, und einer Lösung Nr. 2, welche aus einer wässerigen Lösung von 10,5 g krystallisirtem Ferrocyankalium in 100 cc besteht. Mischt man nach Vorschrift gleiche Volumina der beiden Lösungen, so wird das Zink vollständig als Ferrocyanzink abgeschieden, während ein Ueberschuss an Ferrocyankalium gelöst bleibt. Praktische, mit Wein ausgeführte Versuche zeigten jedoch, dass auch das Ferrocyanzink in den Säuren des Weines nicht unlöslich ist, denn 1 *l* eines in obiger Weise behandelten, klar filtrirten Weines enthielt 36 mg Zinkoxyd. Die „Heinz Schnellklärung“ ist daher zum Schönen von Wein u. s. w. gesetzlich nicht zulässig. — Das von Max Münter in Hannover hergestellte Schnellklärmittel „Blitz“ besteht aus zwei Flüssigkeiten, und zwar ist Präparat A eine wässerige Lösung von 7 g krystallisirtem Zinksulfat, 1,26 g Hausenblase, 0,1 g Salicylsäure und 0,56 g einer organischen Säure in 100 cc; Präparat B besteht aus einer wässerigen Lösung von 3,2 g krystallisirtem Ferrocyankalium und 6 g Kaliumcarbonat in 100 cc. Mischt man von diesem Klärmittel je gleiche Volumina, so fällt nur ein Theil des Zinks als Ferrocyanzink und ein beträchtlicher Theil als Zinkcarbonat aus, während das Filtrat grosse Mengen Kaliumcarbonat enthält. Selbstverständlich wird bei Verwen-

dung dieses Klärmittels für Wein ein Theil des Zinkcarbonates durch die Säuren des Weines gelöst. So enthielten die klaren Filtrate zweier auf diese Weise geschönter Weine 67 bez. 79 mg Zinkoxyd in 1 *l*. Das Schnellklärmittel „Blitz" ist daher, abgesehen von dem in den Säuren des Weines löslichen Zinkcarbonat, zum Schönen von Wein verboten, weil es Salicylsäure enthält.

Gegipste Weine enthalten nach G. Magnanini (Z. Elektr. 1903, 751) kein saures Sulfat. Für die Umsetzung gilt also nur die Gleichung:



$$2\,C_4H_5O_6K + CaSO_4 = CaC_4H_4O_6 + C_4H_6O_6 + KSO_4.$$

Salicylsäure in reinen Weinen und Trauben nach H. Mastbaum (Chemzg. 1903, 829).

Nitrate in Traubenweinen. Nach W. Seifert und H. Kaserer (Weinlaube 1903, 121) können Nitrate in ganz reinen Traubenweinen, die mit Wasser so gut wie in gar keine Berührung gekommen sind, in grösserer oder geringerer Menge vorhanden sein. Es zeigte sich dabei, dass in besser ausgereiften Trauben mitunter weniger Salpetersäure vorhanden ist, als in unreifen, dass aber andererseits die Trauben selbst in reiferen Stadien noch erhebliche Mengen Salpetersäure enthalten können, die nach beendeter Gährung theilweise oder ganz verschwinden oder vollkommen erhalten bleiben kann. Einzelne Traubensorten scheinen sich bezüglich des Salpetersäuregehaltes besonders auszuzeichnen.

Das Concentriren von Wein durch Gefrierenlassen besprach C. Monti auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Es empfiehlt sich im Allgemeinen nicht, den Wein über die Concentration zu condensiren, welche er von Natur in besseren Jahrgängen hat. Man muss niemals kranken Wein oder solchen aus unvollständig gereiften Trauben condensiren, denn die Säure und der schlechte Geschmack würden sich noch fühlbarer machen. Die jungen, mit Kohlensäure gesättigten Weine lassen sich am vortheilhaftesten zur Condensirung verwenden. Der Sauerstoff, welcher sich bei dem Gefrieren bildet, verbessert und reift die Weine. — Die Weine, welche man künstlich condensirt hat, haben fast immer ein ausgezeichnetes Bouquet, und nur nach einem Zeitraum, der um so länger ist, je niedriger die Temperatur des Kellers ist, zersetzen die concentrirten Säuren (hauptsächlich Apfelsäure) den Farbstoff und geben den condensirten Weinen, was man so nennt, einen gekochten Geschmack. Dieser Geschmack zeigt sich nie bei gesunden Weinen, deren Concentrirung nicht zu weit getrieben ist. Das kommt nicht vom Gefrieren, sondern vom Condensiren und vollzieht sich nur bei einer Temperatur + 10°. — Da die condensirten Weine sich sehr schnell verflüchtigen, können sie nicht wieder verdünnt werden, dagegen kann gutes Bier, da es sehr wenig Säure hat, bis auf ein Drittel seines ursprünglichen Volumens condensirt werden, ohne seinen Geschmack zu verändern. Es hält sich alsdann eine unbegrenzte Zeit, und man kann daraus das Originalbier wieder herstellen, indem

man es mit reinem Wasser unter Kohlensäuredruck verdünnt. Der Geruch, der Farbstoff und die Alkaloide concentriren sich vollständig im Alkohol.

Fermente der Weinkrankheiten erzeugen nach P. Mazé (Ann. Pasteur 1903, 586) Mannit.

Säureabnahme im Wein. Nach W. Seifert (Z. landw. Oesterr. 1903, 567) sind die wesentliche Ursache der Säureabnahme im Weine besondere Bakterienarten, und namentlich wurde ein facultativ anaërober Mikrokokkus (M. malolacticus) als solcher erkannt. Die durch die Bakterien bewirkte Säureabnahme vollzieht sich in der Weise, dass die Aepfelsäure vornehmlich in Milchsäure gespalten wird unter gleichzeitiger Bildung einer äusserst geringen Menge flüchtiger Säuren. Diese Bakterienart vermag nur Aepfelsäure zu zersetzen, während Bernsteinsäure, Rechtsweinsäure, Linksweinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Malonsäure, Milchsäure und Essigsäure weder bei Luftzutritt, noch bei Luftabschluss angegriffen werden. In alkoholhaltigen Nährlösungen vermag diese Bakterienart bei Luftzutritt schwache Säuerung hervorzurufen. In äpfelsäure- und gleichzeitig zuckerhaltigen Nährmedien wird nicht nur keine Säureverminderung, sondern sogar eine Säurevermehrung durch diese Bakterien bewirkt, indem mehr Säure producirt als zersetzt wird. Die dabei entstehende Säure ist weder Bernsteinsäure, noch Milchsäure und dürfte eine kohlenstoffreichere Verbindung darstellen. — Die in normalen, gesunden Weinen enthaltene Milchsäure ist erst ein Product der Aepfelsäurespaltung, und sonach steht die Bildung der Milchsäure im Zusammenhange mit dem Säurerückgange. Durch Hefe wird verhältnissmässig nur wenig Aepfelsäure im Weine zum Verschwinden gebracht. Auch typische Essigsäurebakterien vermögen Aepfelsäure zu zerstören, jedoch ohne gleichzeitig Milchsäure zu bilden; sie sind ebenso im Stande, viele andere Säuren, wie Bernsteinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure u. s. w., zu zersetzen, bez. zum Verschwinden zu bringen. Der Mikrokokkus gedeiht am besten bei Temperaturen von 25 bis 34°, während bei 3 bis 4° und bei 37° kein Wachsthum mehr stattfindet. Die Zerlegung der Aepfelsäure durch diese Bakterien erfolgt noch bei einem Alkoholgehalte von 12 bis 13 Proc., doch erscheint die Vermehrung durch 9 Proc. schon stark beeinträchtigt. Bei Anwesenheit von ruhender bez. absterbender Hefe ist die Wirksamkeit der Bakterien eine energischere als in reinen Culturen für sich allein. Grössere Mengen Milchsäure verzögern bez. verhindern die säurezersetzende Wirkung der Bakterien. — In alkoholreichen Nährmedien (12 bis 13 Proc.) und bei gleichzeitigem hohen Gehalt an Aepfelsäure findet eine nur schwache und langsame Säureabnahme statt. In stickstoffarmen Weinen scheint die Entwickelung der äpfelsäurezersetzenden Bakterien und im Zusammenhage damit die Säureabnahme sehr gering zu sein, während in stickstoffreichen Weinen unter sonst günstigen Bedingungen das Gegentheil der Fall ist. Die Zersetzung der Aepfelsäure geht auch in reiner Aepfelsäurelösung vor sich, insofern

der Mikrokokkus neben ruhender Hefe in reichlicher Menge vorhanden ist. Saures äpfelsaures Alkali wird durch den Mikrokokkus in milchsaures Alkali und Kohlensäure gespalten. Im Weine ist der Säurerückgang nach beendeter Gährung verhältnissmässig gering und ist erst grösser während der darauf folgenden Lagerung; eine Ausnahme scheinen bis zu einem gewissen Grade den Weissweinen gegenüber die Rothweine in dieser Richtung zu machen, indem letztere schon nach beendeter Gährung nahmhafte Milchsäuremengen aufweisen. In noch zuckerhaltigen Weinen wird während des Lagerns die stattfindende Säureabnahme durch gleichzeitige Säurebildung paralysirt; durch letztere kann sogar eine Säurezunahme eintreten.

Das Zuckern des Trauben- und Obstweines vor der Gährung in Frankreich.

	Weinernte	Menge des mit ermässigter Steuer verwendeten Zuckers zur ersten Kelterung	zweiten oder Treberkelterung	Summe	Die dem verwendeten Zucker entsprechenden Weinmengen
	hl	hk	hk	hk	hl
		Das Zuckern des Traubenweines.			
1902	39 883 788	38 869	64 890	103 759	1 294 318
1901	57 963 514	9 788	35 830	45 618	490 581
1900	67 352 661	54 405	114 017	168 422	2 273 015
1899	47 907 680	123 836	266 936	390 772	4 332 933
1898	32 282 859	122 179	242 653	364 832	3 809 509
1897	32 350 722	82 406	133 117	215 523	2 407 482
1896	44 656 153	128 949	185 353	314 302	3 683 901
1895	26 687 575	68 104	185 853	253 957	2 483 686
1894	39 052 809	66 293	132 823	199 116	1 936 697
1893	50 069 770	37 622	147 002	185 224	1 667 502
1892	29 082 184	57 850	228 543	286 393	2 695 706
1891	30 139 555	82 764	256 731	339 495	2 993 555
1890	27 416 327	66 603	263 884	330 487	2 848 414
		Das Zuckern des Obstweines.			
1902	9 210 864	408	—	408	8 166
1901	12 738 860	144	—	144	2 908
1900	29 408 848	172	1 077	1 250	28 222
1899	20 835 568	445	1 727	2 173	48 146
1898	10 637 436	861	2 785	3 646	82 035
1897	6 788 715	829	2 786	3 615	78 951
1896	8 074 392	290	1 876	2 166	50 315
1895	25 586 514	228	1 373	1 601	33 515
1894	15 541 051	249	2 076	2 325	49 431
1893	31 608 565	163	1 315	1 478	31 037
1892	16 141 926	822	2 315	3 137	68 761
1891	9 279 851	826	2 071	2 897	63 531
1890	11 095 228	970	2 285	3 255	90 428

Die Untersuchung reiner Naturweine des Jahres 1901 ergab nach K. Windisch (Z. Unters. 1903, 297):

Weinbaugebiet	Zahl der Proben		Alkohol	Extract	Asche	Freie Säure	Flüchtige Säure	Gesammt-weinsäure	Freie Weinsäure	Schwefel-säure	Glycerin	Invert-zucker
Rheingau	10	Max.	11,92	7,89	0,546	1,67	0,123	0,506	0,356	0,031	1,67	2,63
		Min.	5,94	2,57	0,183	0,81	0,042	0,056	0	0,010	0,551	0,04
Rheinthal unterhalb des Rheingaues	3	Max.	7,45	2,61	0,180	0,94	0,088	0,383	0,233	0,019	0,773	0,17
		Min.	6,40	1,97	0,150	0,92	0,053	0,266	0,086	0,007	0,637	0,08
Nahethal	7	Max.	9,30	2,98	0,219	0,85	0,127	0,248	0,098	0,036	0,932	0,217
		Min.	7,37	1,70	0,136	0,55	0,052	0,120	0	0,009	0,786	0,103
Moselthal und Nebenflüsse	6	Max.	7,53	3,52	0,201	1,23	0,106	0,360	0,146	0,017	0,874	0,377
		Min.	6,47	1,91	0,136	0,65	0,040	0,176	0	0,013	0,581	0,062
Ostdeutsches Weinbaugebiet	6	Max.	9,27	2,47	0,223	0,71	0,120	0,296	0,169	0,026	1,297	0,117
		Min.	7,83	1,76	0,147	0,53	0,044	0,169	0	0,007	0,580	Spur
Rheinhessen	2	Max.	7,64	2,41	0,321	0,88	0,135	0,158	0	0,022	0,761	Spur
		Min.	6,34	1,82	0,303	0,56	0,041	0,041	0	0,013	0,411	Spur
Unterfranken	3	Max.	7,94	3,10	0,281	0,80	0,105	0,208	0	0,018	0,896	0,135
		Min.	6,34	2,77	0,236	0,64	0,084	0,088	0	0,011	0,732	0,049
Rheinpfalz	2	Max.	10,59	5,40	0,461	1,19	0,086	0,090	0	0,037	1,25	0,32
		Min.	9,45	5,22	0,445	1,15	0,063	0,090	0	0,024	1,22	0,25
Württemberg	4	Max.	7,87	3,04	0,222	0,96	0,110	0,431	0,289	0,024	1,09	0,18
		Min.	6,73	2,14	0,155	0,65	0,054	0,214	0	0,011	0,531	0,09
Elsass-Lothringen	4	Max.	7,57	3,87	0,445	0,89	0,150	0,326	0,019	0,035	0,800	0,35
		Min.	6,32	1,50	0,160	0,71	0,084	0,143	0	0,005	0,552	0,06
Rothweine	5	Max.	9,27	2,99	0,338	0,79	0,250	0,272	0,130	0,031	0,955	0,236
		Min.	7,97	2,38	0,211	0,56	0,048	0,150	0	0,017	0,763	0,100

Bierbrauerei.

Gerste und Malz. Trommelmälzerei. Nach H. Kropff (D. R. P. Nr. 136 711) besitzt die aus einem gelochten Mantel und ge-lochtem Mittelrohr bestehende Trommel zum Weichen und Keimen von Getreide und zum Darren von Malz in dem Raum zwischen Mantel und Rohr nur eine von einer Stirnwand der Trommel bis zur andern reichende radiale Wand. Durch dieselbe wird das Getreide o. dgl. bei Drehung der Trommel auf deren einer Seite in die Höhe gehoben, worauf es über das Mittelrohr in dünner Schicht gegen die andere Seite der Wand hinab-rollt und dabei gelüftet und gekühlt, bez. gedarrt wird.

Die Ausräumvorrichtung für Keimapparate u. dgl. mit einem kreisenden, sich allmählich senkenden Ausräumerarm von V. Lapp (D. R. P. Nr. 143 072) ist insbesondere für sehr grosse, vor-zugsweise runde Keimgefässe bestimmt. Der Ausräumerarm soll nach der Füllung des Keimgefässes gleichzeitig als Vertheiler dienen. Das Verfahren besteht nun darin, dass der Arm zur Zeit der Darrung neben der kreisenden Bewegung eine hin- und herschwingende Bewegung er-hält, so dass sein Wirkungskreis viel grösser wird; zum Zweck des Aus-räumens dagegen schwingt er unter gleichzeitiger Abwärtsbewegung nur hin und her, wobei sein Ausschlagwinkel derart bemessen ist, dass er bis vor und hinter die Wendevorrichtung schwingt, so dass er sämmtliches Keimgut aus dem Keimbehälter ausräumen kann.

Zur Herstellung von Grün- und Darrmalz werden nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 137 708) die Hülsen des Getreides, nachdem dieses befeuchtet worden oder eine Vor-weiche von 1 bis 3 Stunden erhalten hat, auf künstliche Weise, z. B. mittels scharfer Bürsten oder mittels Walzen, geöffnet oder mit Rissen versehen.

Einführen von Wasser, Kalk-lösung und Luft in Getreide-weichen. Um nach J. Jänike (D. R. P. Nr. 145 001 u. 145 002) bei der Vorrich-tung zum gleichzeitigen Zuführen von Kalk-lösung, Luft und Wasser in eingeweichtes Getreide die Luftzufuhr zu verstärken, ist die Einrichtung getroffen, dass die Luft so-wohl durch im Hauptrohr angeordnete Löcher als auch durch Löcher im Deckel eines trichterförmigen Aufsatzes angesaugt wird, in welchen das am Wasserzuführungsrohr angeschraubte Düsenrohr eingelassen ist. (Vgl. Fig. 29 bis 31.)

Quellbottich. Nach M. Weisen-feld (D. R. P. Nr. 144032) sind die an

Fig. 29.

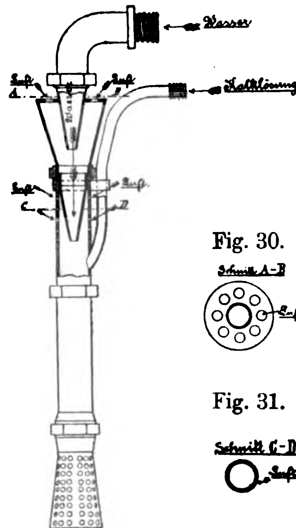


Fig. 30.

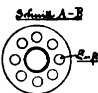
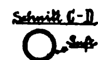


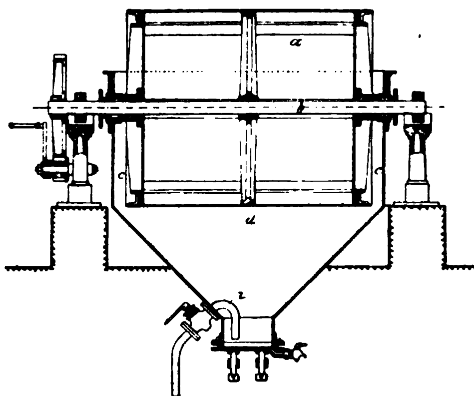
Fig. 31.



den Bottichwänden in bekannter Weise um Gelenke beweglich befestigten Siebböden mit ihren freien Enden derartig auf Querarmen von in senkrechter Richtung verstellbaren Stangen gelagert, dass beim Senken der Stangen sämmtliche Böden auch in der Schräglage auf jenen Armen liegen bleiben und beim Heben der Stangen zu gleicher Zeit wieder in die wagrechte Lage zurückgebracht werden.

Rotirende Gerstenweiche. Nach R. Kurz (D. R. P. Nr. 141 370) ist eine vieleckige, nach aussen durch Siebwände abgeschlossene Trommel *a* (Fig. 32), welche in einem mit Wasser gefüllten Trog *c* rotirt, auf einer Seite mit lang durchgehenden Füll- bez. Entleerungsklappen *e* versehen und ausserdem an den Innenwänden mit lang durchgehenden drehbaren Winkelklappen *g* besetzt, welche bei der Drehung der Trommel das Weichgut mit hochnehmen und es im oberen Theil ganz langsam in das Wasser zurückfallen lassen.

Fig. 32.



Der Apparat zum Wenden von Grünmalz auf der Tenne von F. Singer (D. R. P. Nr. 141 721) besitzt zwei gegenüber liegende Schleuderräder, welche von seitlich zur Antriebswelle und stumpfwinklig zueinander stehenden Wellen getragen werden, so dass sich beide Laufräder unmittelbar auf der Tenne bewegen können und die Malzschicht von einem Ende bis zum anderen gewendet werden kann, ohne dass ein Ueberschlagen des mittels Motors angetriebenen Apparates nöthig ist.

Keim- und Darrtrommel mit Vorrichtung zum selbstthätigen Abschliessen der am Trommelboden befindlichen Luftzuführungskanäle. Nach G. Behrend (D. R. P. Nr. 138 642) wird das selbstthätige Abschliessen der am Trommelboden angeordneten Luftzuführungskanäle dadurch bewirkt, dass vor jedem der unmittelbar um die Achse herum in einem mittleren Gehäuse befindlichen Kanalmündungen ein als Pendel gestalteter Schieber aufgehängt ist, welcher sich bei Drehung der Trommel vor der zugehörigen Durchgangsöffnung vorbeibewegt. Die jeweilig oben befindliche Oeffnung ist dabei völlig geschlossen, während die zunächst liegenden Oeffnungen nur wenig, die untersten dagegen fast oder gänzlich offen sind.

Vorrichtung zum Glätten von Grünmalzhaufen während des Wendens. Nach F. Wörz und G. Eisner (D. R. P.

Nr. 138 749) wird der das Glättlineal tragende Wagen durch einen drehbaren Kuppelungsarm mit einem Riemen ohne Ende in zwangläufige Verbindung gebracht.

Grünmalzwender mit Schaufeln, welche mit veränderlicher Geschwindigkeit bewegt werden. Nach G. Weinbeer (D. R. P. Nr. 137 960) soll die Schwungbewegung der beweglichen Schaufeln mit veränderlicher Geschwindigkeit in der Weise erfolgen, dass die Schaufeln mit einer bestimmten Geschwindigkeit das Malz aufnehmen und mit entsprechend erhöhter Geschwindigkeit wieder abwerfen, so dass das Malz genau wie von Hand gewendet und dadurch gut gelüftet wird. Zur Erreichung dieses Zweckes werden die Schaufeln durch gezahnte Stangen vermittels oscillirender Zahnräder gehoben und gesenkt.

Grünmalzwender von E. Gabsch (D. R. P. Nr. 139 275 u. 139 276) mit das Malz über einen Pflug abwerfenden, pendelnd aufgehängten, ungleich langen Schaufeln und einer Lüftungsvorrichtung. — Antriebsvorrichtung für Malzwender von R. Rathsmann (D. R. P. Nr. 138 176). — Malzwender mit Vorrichtung zur Durcharbeitung des Gutes von Weinig & Sohn (D. R. P. Nr. 144 476). — Die Anordnungsweise eines Registrirthermometers an Malzdarren mit mechanischem Wender nach Gebr. Guttsmann (D. R. P. Nr. 142 221).

Vorrichtung an Malzdarren o. dgl. zum Entfernen des Thermometers aus dem Bereiche des mechanischen Malzwenders. Nach R. Friedländer (D. R. P. Nr. 141 448) werden die auf Malzdarren im Malz befindlichen Thermometer beim Vorübergehen des Malzwenders aus dem Bereich desselben dadurch entfernt, dass sie durch ein vom Malzwender bewegtes Gestänge und Hebelwerk aus dem Malz abwärts durch den Darrboden bewegt werden.

Eine gute Braugerste muss nach Bauer (W. Brauer. 1903, 521) stärkemehlreich und eiweissarm sein, geruchlos, also von gesunder Beschaffenheit, von hoher Keimungsenergie, ohne Druschfehler und von möglichst annehmbarer Farbe, ohne übertriebene Anforderungen zu stellen.

Die Bewerthung der Braugerste nach der Analyse bespricht C. L. Lintner (Z. Brauw. 1903, 729).

Einfluss der Grosskörnigkeit der Gerste auf den Brauwerth. Nach H. Süchting (W. Brauer. 1903, 494) haben schwere Gersten nur den Nachtheil der langsameren Auflösung. Dieser Nachtheil dürfte etwas ausgeglichen werden durch grössere Extractausbeute bei selbstverständlich eiweissarmen, schweren Gersten. Wo die längere Vermälzungszeit nicht hinderlich ist, sind deshalb grosskörnige Gersten den kleinkörnigen hinsichtlich des Brauwerthes mindestens ebenbürtig an die Seite zu stellen.

Der Spelzenantheil und die Spelzenbeschaffenheit der Gerste hat nach P. Bauer (W. Brauer. 1903, 155) für den Brauwerth nur untergeordnete Bedeutung.

Zusatz von Chlorkalk zum Weichwasser. Nach G. Barth (Z. Brauw. 1903, 41) kann die Verwendung von Chlorkalk in der Mälzerei mancherlei unangenehme Folgen mit sich bringen. Da auch die Schimmelbildung in der Praxis nicht ganz unterdrückt wird, so dürfte die Verwendung von Chlorkalk keine so nennenswerthen Vortheile bieten. Jedenfalls ist mit blankem Kalkwasser die Verarbeitung von dumpfen oder schlecht wachsenden Gersten in einer Weise möglich, dass dadurch weder der Geschmack des fertigen Malzes beeinträchtigt, noch eine Störung des ganzen Betriebes irgendwie hervorgerufen wird.

Der Einfluss des Chlorkalkes auf die Keimfähigkeit der Gerste ist nach Erich (Bierbrauer 1903, 112) wechselnd. — Nach Dvorak (Oesterr. Brauerzg. 1903, 111) ist die Anwendung des Chlorkalks von unverkennbar günstigem Einfluss auf die Keimfähigkeit der Gerste, besonders bei Verarbeitung von fehlerhafter Waare; aber die weiteren Erscheinungen in der Praxis gestatten nicht, den Chlorkalk unbedenklich anzuwenden. — Nach J. Behrens (B. Brauer. 1903, 332) sind weder Chlorkalk noch Aetzkalk Universalmittel, um die Keimfähigkeit zu erhöhen.

Die Behandlung des Malzgetreides mit Kalkwasser hat nach Ch. Hauter (Z. Spirit. 1903, 5) mit Sicherheit eine Erhöhung der Keimkraft mangelhafter neuer Gerste zur Folge. Daraus ergibt sich eine erhöhte Extractausbeute aus dem Malze und entsprechend höheres Verzuckerungsvermögen desselben. Eine höhere Extract- und Diastaseausbeute ist aber auch bei Malz aus vollständig keimfähigem Getreide durch die Kalkwasserbehandlung unter Umständen zu erzielen, vielleicht sogar regelmässig.

Zusatz von Kalkwasser zur Weiche. Nach Jalowetz (Malzindustrie 1903) soll nur klares Kalkwasser verwendet werden. Der Zusatz von Kalkwasser geschieht nach dem Abfrischen, und ist es am besten (insbesondere bei beschädigter Gerste), das aus dem Weichstocke abgelassene Wasser durch Kalkwasser zu ersetzen und dieses 2 bis 4 Stunden einwirken zu lassen; auch kann man Kalkwasser nur zu einem gewissen Procentsatze, z. B. Wasser und Kalkwasser zu gleichen Theilen geben.

Zur Erhöhung der Keimfähigkeit empfiehlt Gisevius (W. Brauer. 1903, 341) Vortrocknen.

Den Weichprocess bespricht F. Emslander (Z. Brauw. 1903, 73). Der Feuchtigkeitsgehalt der Gerste übt im Allgemeinen wenig Einfluss auf den Weichprocess. Nur frisch geerntete Gerste erfordert wenig Weiche, weil jedes Uebermaass von Weiche die Keimfähigkeit bedeutend herabdrückt. Entscheidend ist also nur der Wachsthumsverlauf auf der Tenne. Künstliche Trocknung hat bei frisch geernteter Gerste günstige Resultate erzielt. Durch das Trocknen wird der Athmungsprocess sistirt, es hört also auch die Kohlensäureproduction auf, die vorhandene wird beseitigt. Da nun auch durch Kalkzusatz in der Weiche die Keimfähigkeit erhöht wird und Kalk sehr stark Kohlensäure

anzieht, so liegen im Kalkzusatz beim Weichen und beim Trocknen der Gerste analoge Verhältnisse vor, welche beide denselben Erfolg ergeben: Erhöhung der Keimfähigkeit in Folge Beseitigung von Kohlensäure aus dem Korne. Da ferner die Kohlensäureabsorption des Wassers mit dem Sinken der Temperatur desselben steigt, so hat man einen weiteren Beleggrund für die Thatsache, dass, je kälter das Wasser ist, desto besser der Weichprocess.

Die Luftwasserweiche besteht nach Becker (Z. Brauw. 1903, 829) darin, dass die Gerste nicht mehr während der ganzen Weichdauer unter Wasser liegt, sondern dass ihr bei der zeitweiligen Zuführung von frischem Wasser immer zwischendurch Gelegenheit gegeben wird, mit der Luft längere Zeit in Berührung zu kommen, um die Schädigungen, die das fortwährende Verweilen unter Wasser mit sich bringt, durch schnelle und reichliche Sauerstoffaufnahme wieder auszugleichen. — Das so behandelte Korn spitzt früher an und kann spitzend auf die Tenne gebracht werden, wodurch man bis zu 2 Tagen mehr eigentliche Mälzzeit ohne Verlängerung der Tennenzeit gewinnt. Weiter wird die Gefahr des Ueberweichens, nach welchem erfahrungsgemäss der Haufen zuerst wie todt auf der Tenne liegt, um sich dann plötzlich zu erhitzen, durch die Luftwasserweiche beseitigt. Ein weiterer Vortheil ist die Verringerung des Malzschwandes und der gleichzeitigen Erhöhung der Extractausbeute und meistens auch der Extractergiebigkeit. — Nach Doornkaat sind in den Boden des Weichbottichs mehrere Strahldüsen für die Zuführung von Druckluft eingesetzt, dieselben sind von Steigrohren umgeben, die unten mit Schlitzöffnungen versehen sind und oben eine abnehmbare Kappe *a* (Fig. 33 u. 34) tragen. Die durch die Düse eintretende Druckluft saugt durch die Schlitzöffnungen des Steigrohres Gerste und Wasser aus der Umgebung an und führt dieses Gemisch durch das Rohr nach oben, wo es zufolge besonderer Form der Kappe vertheilt wird. Hierdurch wird eine beständige Circulation des Weichgutes und in Folge dessen die vollkommenste Durchmischung und Waschung desselben erzielt, und auch sämmtliche sonst in der Weiche vorhandenen todten Räume beseitigt. Die Zahl und Grösse der Düsen richtet sich nach der Grösse der Weichbottiche. Zum Zwecke des Lüftens des Weich-

Fig. 33.

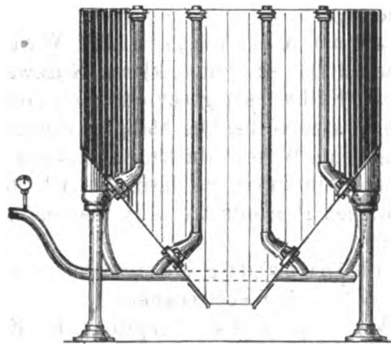
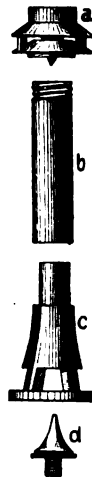


Fig. 34.



gutes nach dem Waschen wird die Vertheilungskappe umgekehrt aufgeschraubt und bildet dann, da sie mit Gummieinlage versehen ist, einen luftdichten Verschlussdeckel für die obere Oeffnung des Steigrohres; in Folge dessen nimmt die aus der Düse austretende Luft nunmehr ihren Weg durch die Schlitzöffnungen in das Weichgut, dasselbe nach allen Seiten durchdringend, um oben zu entweichen, wodurch eine sehr gleichmässige Belüftung des ganzen Weichgutes erzielt wird. Je nach Jahreszeit und der Temperatur des Weichwassers bekommt das Weichgut 24 bis 40 Stunden Wasser und 24 Stunden Luft und zwar durchläuft die Gerste bis zum Ausweichen 4 Weichstöcke, jedoch kann die ganze Procedur auch in einem Weichstock vor sich gehen. Sie wird also im ersten Weichstock eingeweicht, kurze Zeit aufgewaschen, die Abschöpfgerste entfernt, darauf das Wasser wieder abgelassen, gleich frisches Wasser zugegeben und dann 12 Stunden stehen gelassen; darauf wird zur Unterstützung der Reinigung der Gerste Aetzkalk zugesetzt, 6 bis 12 k auf 100 hk; dann wird das Weichgut mit dem Kalkzusatz 5 Stunden gewaschen, das Wasser abgelassen und frisches zugegeben und der ganze Inhalt des ersten Weichstockes in den zweiten übergepumpt, wobei das Schmutzwasser zurückläuft; die Gerste wird dann mit frischem Wasser durchgeschwemmt, worauf sie wiederum 12 Stunden unter Wasser stehen bleibt; dann wird $^1/_4$ Stunde lang aufgewaschen und in den dritten Weichstock übergepumpt, hier wird noch einmal durchgeschwemmt, dann das Wasser abgelassen und mit dem Lüften des trockenen Weichgutes begonnen, und zwar 24 Stunden hindurch in Zwischenräumen von einer Stunde, jedesmal $^1/_4$ Stunde lang, darauf wird wieder Wasser zugegeben, das Ganze in den vierten Weichstock übergepumpt und noch etwa 2 bis 3 Stunden unter Wasser stehen gelassen; hier hat man es nun durch die Wassertemperatur in der Hand, je nach Jahreszeit und Tennentemperatur den Haufen wärmer oder kälter auszuweichen, so dass er auf der Tenne gleich ein regelmässiges Wachsthum beginnen kann. Die so behandelte Gerste erreicht sehr leicht auf diese Weise den für Münchner Malze unerlässlichen Zustand der Vollweiche und kommt spitzend auf die Tenne, so dass sie gleich als Brechhaufen angefahren werden kann. Zum Waschen der Gerste wird ein Luftdruck von $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Atm., zum Lüften von etwa 1 Atm. und zum Ueberpumpen von etwa 2 bis $2^1/_2$ Atm. benöthigt.

Luftwasserweiche, durchgeführt in Galland'schen Keimtrommeln bespricht C. W. Lang (Z. Brauw. 1903, 606).

Die pneumatische Mälzerei im Sommer. O. Mohr (W. Brauer. 1903, 285) bespricht die zur Kühlung erforderliche Luftmenge.

Einwirkung niederer Temperaturen auf geweichte Gerste. Nach Dömens wurde Gerste 30 Stunden lang geweicht und hierauf Proben in Kältemischungen verschiedener Temperaturgrade gebracht. Es zeigte sich, dass bei der längeren Weiche bereits Temperaturen von — 1 bis — 1,5° sehr nachtheilig auf Keimungsenergie und Keimfähigkeit wirkten, während Temperaturen von — 16 bis — 17°

nur bei halbstündiger Einwirkung die ursprüngliche Keimfähigkeit von 94 Proc. auf 5 Proc. herabminderten. (Jahresber. d. Lehranst. Dömens 1902.)

Die Keimfähigkeit des Getreides unter verschiedenen Bedingungen prüfte J. F. Hoffmann (W. Brauer. 1903, 633); 5proc. Kalilauge verhinderte die Keimung.

Die Kohlenhydrate der Gerste bei der Keimung. Nach C. Lindet (C. r. 1903, 73) sind in der Gerste Galaktan und Amylan vorhanden; das Galaktan nimmt bei der Keimung stetig zu, das Amylan bleibt dagegen annähernd constant. Die Rohgerste enthielt z. B. 0,46 Proc. Galaktan; nach dreitägiger Keimung 0,91 Proc., nach 6 Tagen 1,46 Proc., nach 9 Tagen 2,28 Proc., während das Amylan in denselben Zeiträumen 0,54, 0,56, 0,65 und 0,71 Proc. betrug. Bei einem anderen Versuche fand man 1,01, 1,46, 1,77 und 2,25 Proc. Galaktan und 0,50, 0,50, 0,60 und 0,53 Proc. Amylan. — Gerste enthält ungefähr 0,5 bis 1 Proc. Rohrzucker, der sich bei der Keimung verdreifacht. Reducirender Zucker kommt nur in sehr kleiner Menge vor; sein Reductionsvermögen lässt schliessen, dass er nur aus Dextrose besteht. Bald tritt die Invertase in Thätigkeit, die Dextrose und Lävulose bildet, deren Summe parallel dem Rohrzucker steigt. Das Drehungsvermögen des reducirenden Zuckers nimmt jedoch beständig ab; es fiel bei einem Versuch von + 46° auf 28,7°, bei einem zweiten von 47° auf 30,6 und auf 17,7° bei einem dritten. Das Korn verbraucht offenbar die beiden Zucker ungleichmässig; die Dextrose dient der Athmung, die Lävulose dem Cellulosewachsthum des Keimes und der Wurzeln. Die Lävulose, die anfangs stark verbraucht wurde, wird bei Verlangsamung der Keimung viel langsamer verbraucht. — Die Stärke nimmt während der Keimung um ungefähr $^1/_8$ ab.

Die proteolytischen Enzyme in keimender Gerste untersuchte eingehend F. Weis (Med. Carlsberg. Labor. 1903; Z. Brauw. 1903, 301). Als Hauptresultate der beschriebenen Untersuchungen sind hervorzuheben: 1. Ein wässeriger Auszug aus keimender Gerste (Grünmalz) besitzt ausgesprochen proteolytische Eigenschaften, welche, ausser durch eine Selbstverdauung, auch durch die Umwandlung fremder, beigefügter Eiweissstoffe sich zu erkennen geben können. Die Umwandlung eines solchen, z. B. des Weizenproteïns, kann sowohl quantitativ als auch qualitativ sehr weit geführt werden und zeigt gerade die Abhängigkeit von äusseren Factoren, welche die Enzymwirkungen kennzeichnet. — 2. In der Proteolyse von Weizenproteïn lassen sich bei Fällungen mit Stannochlorid und Gerbsäure zwei verschiedene Phasen nachweisen: eine hydrolytische, albumosebildende, peptische und andererseits eine tiefer spaltende, tryptische Phase, welche zur Bildung nicht proteïnartiger Verbindungen führt. — 3. Die beiden Phasen der Proteolyse sind wahrscheinlich auf zwei verschiedene Enzyme, nämlich die Peptase bez. Tryptase zurückzuführen, indem sie oft verschiedene Abhängigkeit gegenüber äusseren Factoren zeigen: a) Die Temperatur-

curven haben nicht nur verschiedene Form, sondern auch theilweise verschieden gelegene Kardinalpunkte (Minimum und Optimum). — b) Bei Abrechnung der Proteolyse nach verschiedenen Zeiträumen wird man von dem gesammten Vorgang ein verschiedenes Bild bekommen, indem die peptische Wirksamkeit schnell verläuft und bald zu Ende geführt wird, während die langsamer verlaufende tryptische Wirksamkeit, nachdem jene aufgehört hat, weiter fortfährt, bis alle peptischen Spaltungsproducte weiter umgewandelt worden sind. — c) Der Einfluss, welchen Variationen eines einzelnen Factors (Temperatur, Menge des Malzauszuges, Concentration der Proteïnlösung, Versuchsdauer) ausüben, ist von gleichzeitigen Variationen der anderen Factoren abhängig. — d) Die Proteolyse scheint in der tryptischen Phase nicht oder nur in sehr geringem Maasse vor sich zu gehen, wenn die Reaction des Substrates neutral ist. Die Zugabe einer geringeren Menge (organischer oder unorganischer) Säure wirkt dagegen stark fördernd, der Zusatz von Alkali hemmend auf den Process. — e) Der Einfluss der Säuren und Alkalien lässt sich in Uebereinstimmung mit der von Fernbach und Hubert aufgestellten Theorie erklären, nach welcher in Wirklichkeit die im Malzauszuge den Enzymen beigestellten primären und secundären Phosphate den Verlauf der Proteolyse bestimmen, indem die ersteren dieselbe fördern, die letzteren sie hemmen. — f) Die tryptische Phase der Proteolyse wird proportional der Menge des beigefügten Alkohols gehemmt. — g) Sie wird zugleich in steigendem Grade durch folgende Antiseptica gehemmt: Thymol, Chloroform, Formol (Benzoësäure und Salicylsäure). Das peptische Enzym scheint weniger empfindlich, jedenfalls dem Formol gegenüber, zu sein. Weder das peptische noch das tryptische Enzym wird durch Toluol erheblich abgeschwächt, welches demnach, besonders bei niedrigen Temperaturen, ein gutes Conservirungsmittel für das proteolytische Fermentativvermögen des Malzauszuges bildet. — 4. Die Annahme von wenigstens zwei proteolytischen Enzymen wird ausserdem durch die Thatsache unterstützt, dass man bei Fällung in einem Malzauszuge mit starkem Alkohol Präparate mit fast nur peptischen Eigenschaften bekommt, indem die tryptischen Eigenschaften durch die Einwirkung von Alkohol unterdrückt werden. — 5. Von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Enzyme seien angeführt: a) Die Enzyme sind in Wasser, schwacher Milchsäure und Glycerin fast gleich löslich. — b) Sie können nur in äusserst geringem Grade durch eine thierische Membran diffundiren. c) In trockenem Zustande vertragen sie eine langsame Erhitzung bis wenigstens 95°, während sie in aufgelöstem Zustande bei etwa 70° zerstört werden. — d) Das Gefrieren eines Malzauszuges zerstört nicht sein tryptisches Vermögen, wahrscheinlich auch nicht das peptische. — e) Das Licht hat nur einen äusserst geringen (vielleicht gar keinen) abschwächenden Einfluss auf Peptase sowohl als Tryptase. — f) Dagegen sind alle beide, namentlich die Tryptase, sehr empfindlich gegenüber starken Säuren und Alkalien sowie mehreren allgemein verwendeten Antisepticis. — g) Beim Stehen-

lassen in der Kälte unter Beigabe von Toluol kann sowohl das peptische als das tryptische Enzym, namentlich aber ersteres, ein Zeit lang aufbewahrt werden. — 6. Die proteolytischen Enzyme des Malzauszuges sind im Stande, mehrere sehr verschiedene Eiweisskörper, sowohl von vegetabilischem als auch von animalischem Ursprung, umzuwandeln. Nachfolgende werden von der Tryptase in steigendem Grad in der hier angegebenen Reihenfolge umgewandelt: Malzproteïn, Roggenproteïn, Gerstenproteïn, Caseïn, Haferproteïn, Weizenproteïn und Legumin. Dagegen wird das Hühnereiweiss durch Peptase sowohl als Tryptase nur wenig beeinflusst, während beide das Ochsenfibrin sehr stark umwandeln (Tryptofanreaction). In mehreren Beziehungen steht die Proteolyse durch die proteolytischen Enzyme weder quantitativ noch qualitativ hinter der durch thierisches Pepsin und Trypsin bewerkstelligten zurück. — 7. Was die proteolytischen Spaltungsproducte des Weizenproteïns betrifft, so bildet die Peptase schnell eine ausserordentlich grosse Menge Albumosen, welche durch die Tryptase nach und nach zu nicht proteïnartigen, krystallinischen Verbindungen weiter abgebaut werden. Echte Peptone treten nur in geringer Menge auf, wahrscheinlich wohl als Durchgangsglieder von den Albumosen zu den krystallinischen Producten. Diese Umwandlungen geben sich durch eine rasche Zunahme der diffundirbaren Stickstoffverbindungen sowie durch die Bildung solcher Stoffe zu erkennen, welche der Fällung durch Gerbsäure, Uranacetat und Phosphor-Wolframsäure (Amine, Amide und Hexonbasen u. dgl.) entgehen. Unter den Umwandlungsproducten ist noch das Ammoniak zu nennen, welches in bedeutenden Mengen erzeugt wird. — 8. Im nicht gekeimten Gerstenkorn wurde ein äusserst schwaches peptisches und fast gar kein tryptisches Fermentvermögen nachgewiesen. Letzeres war auch nicht bei 3tägiger Weiche und drei darauffolgenden Keimungstagen nachweisbar. Aber am vierten Tage der Keimung trat es plötzlich mit grosser Stärke auf und hatte an dem sechsten Keimungstage sein Maximum erreicht, wonach es bis zum 13. Keimungstage fast constant blieb. — 9. Im ruhenden Gerstenkorn scheinen, sowohl für die Peptase als für die Tryptase, ganz geringe Mengen Cymogen nachweisbar zu sein, welches durch Einwirkung von schwacher Milchsäure und einer passenden Temperatur activirt werden kann.

Enzyme in keimenden Samen. Nach Th. Bokorny (Arch. Physiol. 40, 94) bilden sich beim Keimen aus den Eisweissstoffen der Samen Albumosen, dann einfache Amidokörper. Echte Peptone sind in keimenden Samen ebenso wenig wie in ruhenden Samen aufgefunden worden. — Die Untersuchungen lassen weiterhin, vorausgesetzt, dass man getrocknete Keimlinge der Selbstverdauung überlässt, auf die Thätigkeit eines proteolytischen Enzyms schliessen, welches Albumosen in einfache Amidokörper umwandelt, nicht aber auf ein solches, welches die genuinen Eiweisskörper in Albumosen umformt. — Da nun die Albumosen in keimenden Samen sich vorfinden, in ungekeimten Samen in-

dessen nicht aufgefunden werden, so muss sich wohl zweifellos während der Keimung ein Enzym bilden, welches die Globuline der Proteïnkörner angreift und in Albumosen verwandelt. — Da alsdann die Amidokörper (Asparagin, Leucin, Tyrosin u. s. w.) lediglich in gekeimten Samen nachgewiesen werden können, nicht in ungekeimten, so ist ebenfalls sehr wahrscheinlich, dass auch solche Enzyme während der Keimung entstehen, welche weiterhin die Albumosen in die genannten einfachen Amidokörper umformen.

Die Veränderungen der Stickstoffverbindungen der Gerste während des Mälzens untersuchte R. F. Evans (J. Feder. Brew. 1903; Z. Bierbr. 1903, 268). Die Gesammtmenge der löslichen ungerinnbaren Eiweissstoffe im Malz zeigt eine beständige Zunahme bis zum 13. Tage und wird der vorläufig höchste Punkt am Tage nach dem Spritzen erreicht, während dieselben während des Darrens etwas abnehmen. Die Eiweissstoffe der Gerste sind praktisch nicht als Hefennahrung verwendbar, aber selbst während der Weiche ist eine beträchtliche Zunahme zu bemerken, welche am 4. Tage das Maximum erreicht. Von da ab tritt eine allmähliche Abnahme ein, welche sich beschleunigt, sobald das Darren beginnt. Man sollte eher meinen, dass eine Zunahme stattfände, weil die höheren Körper eigentlich eine grössere Neigung zum Gerinnen erwarten lassen sollten als die einfacher zusammengesetzten, doch ist das Gegentheil der Fall. — Der auf trockenen Extract berechnete Gesammtstickstoff zeigt zum Schluss einige Veränderung und bleibt dann bis zum Verbringen auf die Darre constant, die Temperaturzunahme verursacht ein plötzliches Steigen, gefolgt von einer starken Abnahme. Die ebenfalls auf den trockenen Extract berechneten unveränderten Eiweissstoffe zeigen ein ähnliches Bild. Dies in Verbindung mit anderen Resultaten ist geeignet anzunehmen, dass das Reserveeiweiss dieser Gerste während der Keimung sich in zwei Reihen von Stickstoffverbindungen theilt, von denen sich 50 Proc. als Hefennahrung eignen und 50 Proc. nicht; leider werden jedoch 16,5 Proc. der ersteren während des Darrens auf irgend eine Weise vernichtet. Die Gesammtmenge der löslichen Eiweissstoffe scheinen nur geringe Bedeutung für die Beurtheilung zu haben, und das Gleiche kann praktisch von den auf den Würzerückstand berechneten permanenten Eiweissstoffen gesagt werden. Das Hauptunterscheidungsmerkmal bildet der Procentsatz an während der Hauptgährung verbrauchtem Gesammteiweiss. Die besseren Malze enthalten 10 Proc. mehr resorbirbare Stickstoffverbindungen als die minderwerthigeren, und zweifellos würden bei weiterer Entwickelung der Untersuchungsmethode noch grössere und deutlichere Unterschiede auftreten.

Die Auflösung des Grünmalzes auf der oberen Horde empfiehlt C. W. Lang (Z. Brauw. 1903, 254). Bei Darren, welche einen starken Zug haben, kann man beobachten, dass der Trockenprocess auf der oberen Horde sofort nach dem Beladen beginnt. Die Wurzeln sind schon nach einigen Stunden trocken und am Griff des Darrgutes

fühlt man, dass hier des Guten schon zu viel geschehen ist. Ein Grünmalz, welches keine gute Auflösung hat, kann in diesem Falle kaum ein Mittelmalz werden. Ist es aber dem Mälzer möglich, den Trockenprocess aufzuhalten und durch das ungenügend gelöste Grünmalz 8 bis 10 Stunden halbtrockene Luft zu lassen, dann wird eine gute, vollständige Auflösung, sei es für hellen oder dunklen Malztyp, erzielt. Rathsam ist es, hierauf nicht sofort mit der Trockenluft allein den Trockenprocess fortzusetzen, sondern immerhin noch einige Stunden mit allmählich trockner werdender Luft zu arbeiten.

Für Malzdarren sind nach C. W. Lang (Z. Brauw. 1903, 627) gelochte Bleche besser als Drahtgeflecht. — Kann man nach Angabe desselben (das. S. 237) das Darrgut für hellen, wie auch dunklen Malztyp handtrocken auf die untere Horde bringen und erhält man mit Einhalten der Temperaturen von 60 bis 64° vor dem Abdarren und bei diesem mit 70 bis 74° keine Farbe, dann erhält man sehr aromatische helle Malze. Die Wender müssen aber zur Erlangung dieses Resultates ununterbrochen, dagegen zur Erzeugung von dunklen bayerischen Malzen, bei kleinen Darren mit Unterbrechung und bei grossen ununterbrochen bis zum Abdarren laufen. Von da ab wird der Gang der Wender nach den jeweils einschlägigen Verhältnissen zu richten sein. Vom richtigen Gang des Wenders wird der Charakter des Malzes mehr oder weniger abhängen.

Das Darren mit Dampf ist nach G. Barth (Z. Brauw. 1903, 621) empfehlenswerth.

Den Darrprocess verfolgten G. Barth und K. Dinklage (Z. Brauw. 1903, 601). Das Grünmalz wurde früh 9 Uhr gezogen und während 24 Stunden auf der oberen Horde geschwelkt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Malz durchgestossen auf die untere Horde, wobei bis 7 Uhr 30 Min. Abends eine Temperatur von 50 bis 56° (40 bis 45° R.) in der Sau gehalten wurde. Bis 12 Uhr erfolgte dann eine Temperatursteigerung auf 87,5° und von da ab bis 2 Uhr 30 Min. eine solche auf 131° (in der Sau gemessen), welche während $4^1/_2$ Stunden gehalten wurde. — Der Verlauf der Temperaturen wird durch Schaulinien dargestellt. — Der Wassergehalt des Malzes betrug:

Probe Nr.	Zeit	Temperatur in der Sau	Wassergehalt Proc.
1 (Grünmalz)	9 Uhr früh	—	40,26
2 (Schwelkmalz)	9 Uhr früh	49	18,83
3	6 Uhr Abends	50	7,80
4	9^{15} Uhr Abends	50	6,79
5	12^{15} Uhr Abends	90	6,03
6	2 Uhr früh	126	4,41
7	4^{05} Uhr früh	131	3,62
8	5^{30} Uhr früh	131	3,16
9 (beim Abräumen)	7 Uhr früh	136	2,32

Die Bestimmung des Gesammtstickstoffs, ferner des löslichen und des coagulirbaren Stickstoffs im Malze (Dinklage) ergab:

Probe Nr.	Temperatur im Malz	Gesammtstickstoff Proc.	Löslicher Stickstoff Proc.	Lösl. Stickstoff in Proc. des Gesammtstickst.	Coagulirbarer löslicher Stickstoff Proc.	Coagulirbarer lösl. Stickstoff in Proc. des lösl. Stickstoffs	Wasser Proc.
1	(Grünmalz)	1,618	0,423	26,14	0,105	24,82	36,16 (mit Wurzelkeimen 40,26)
2	(Luftmalz)	1,557	0,505	32,43	0,138	27,33	17,40 (mit Wurzelkeimen 18,83)
3	45	1,581	0,486	30,74	0,132	27,16	7,80
4	45	1,590	0,492	30,94	0,132	26,83	6,79
5	80	1,564	0,507	32,42	0,130	25,64	6,03
6	81	1,611	0,510	31,66	0,128	25,10	4,41
7	94	1,589	0,487	30.65	0,113	23,20	3,62
8	100	1,556	0.478	30,72	0,112	23,43	3,16
9	110	1,567	0,439	28,02	0,094	21,41	2,32

Der lösliche Stickstoff nimmt demnach während des Schwelkens stark zu und hat im Luftmalz seinen höchsten Punkt erreicht. Dasselbe gilt vom coagulirbaren Stickstoff. Beim Durchstossen von der oberen auf die untere Horde wird wahrscheinlich beim Auffallen des Luftmalzes auf das heisse Blech (60°) ein Theil des löslichen Stickstoffes coagulirt, daher zeigt sich auch eine Abnahme desselben. — Weitere Untersuchungen ergaben, berechnet auf Malztrockensubstanz:

Probe Nr.	Temperatur im Malz	Reducirender Zucker (Dextrose und Lävulose) Proc.	Saccharose Proc.	Unvergährbare reducirende Substanz Proc.	Summe der Zucker Proc.	Wasser Proc.
1	(Grünmalz)	1,98	4,65	0,67	7,30	36,16 (mit Wurzelkeimen 40,26)
2	(Luftmalz)	1,55	5,25	0,64	7,44	17,40 (mit Wurzelkeimen 18,83)
3	45	1,82	5,58	0,47	7,87	7,80
4	45	1,85	5,49	0,59	7,93	6,79
5	80	1,66	5,70	0,68	8,04	6,03
6	81	1,81	5,61	0,58	8,00	4,41
7	94	1,51	5,77	0,68	7,96	3,62
8	100	1,35	5,67	0,75	7,77	3,16
9	110	1,39	5,66	0,70	7,75	2,32

Dann werden die für den Stärkeabbau wichtigen Enzyme, nämlich das verzuckernde und das Stärkekleister verflüssigende, näher verfolgt. Für ersteres (D_r) wurde die Methode von Lintner angewendet, für letzteres (D_s) erwies sich das Verfahren von Lintner-Sollied als brauchbar:

Probe Nr.	Temperatur in der Sau	Wasser Proc.	Verzuckerungsvermögen D_r		Verflüssigungsvermögen D_s	
			lufttrocken	Trockensubstanz	lufttrocken	Trockensubstanz
1	—	40,26	44,4	74,3	60,0	100,4
2	49	18,83	57,4	70,7	60,0	73,9
3	50	7,80	67,0	72,6	60,0	65,0
4	50	6,79	66,6	71,4	60,0	64,3
5	90	6,03	66,0	70,2	66,7	70,9
6	126	4,41	57,2	59,8	66,0	69,0
7	131	3,62	33,4	34,6	66,0	67,6
8	131	3,16	25,2	26,0	66,0	68,1
9	136	2,32	26,3	26,9	40,0	41,5

Das verflüssigende Enzym scheint verhältnissmässig sehr hohe Temperaturen noch gut zu vertragen, während das verzuckernde Enzym durch die von 12 bis 2 Uhr stattgefundene Temperatursteigerung von 88 bis 131° (in der Sau) trotz des niedrigen Wassergehaltes des Malzes eine erhebliche Einbusse erlitten hat. Selbst bei ganz niedrigen Wassergehalten tritt in Folge der hohen Abdarrtemperatur eine ganz bedeutende Schwächung des Verzuckerungsvermögens ein, was nicht ohne Einfluss auf die Zusammensetzung des Extractes sowie auf dessen Gehalt an vergährbarer Substanz ist. Schliesslich scheint das Verzuckerungsvermögen sich auf einer bestimmten Höhe zu halten. — Die betreffenden Proben wurden auch nach den Wiener Vereinbarungen (1898) vermaischt (Extract nach Balling), wobei folgende Zahlen erhalten wurden.

Probe Nr.	Sautemperatur	Extract nach Balling auf Trockensubstanz	Verzuckerungszeit in Minuten	Farbe in cc $N/_{100}$ Jodlös.	Ablaufen der Würze	Geruch	Maltose im Extract	Coaguliren der Würze
3	50	78,86	10 (bis 15)	2,45	glänzend	mehlig	68,84	gut
4	50	79,06	10 („ 15)	2,43	„	„	68,08	„
5	90	78,96	10 („ 15)	2,40	„	„	68,92	„
6	126	78,89	10 bis 15	2,36	„	„	67,74	„
7	131	78,80	15	2,93	„	schwach aromat.	64,24	„
8	131	78,11	15 bis 20	3,54	schwach opalis.	„	64,24	mässig
9	136	77,80	25	7,06	opalis.	aromat.	61,82	schlecht

Die Zunahme der Farbe und des Aromas beginnt mit der Erreichung der hohen Sautemperaturen. Die Würzen liefen im Allgemeinen glänzend. Bei 8 und 9 zeigte sich Opalescenz, eine Erscheinung, die man bei hoch abgedarrten Malzen stets beobachten kann. — Erhitzte man die erhaltenen Würzen 20 Minuten lang im strömenden Dampf, so schieden fast alle Proben Eiweiss in Form schöner grosser Flocken ab, während Probe 8 nur wenig grobe Flocken, Probe 9 dagegen nur ganz feine sich schwer absetzende Flocken enthielt. — Die Laboratoriumswürzen wurden, nachdem sie 20 Minuten im strömenden Dampfe zur Abtödtung der Diastase erhitzt waren, mit 1,5 g abgepresster Betriebshefe (auf 200 cc Würze) bei 32° innerhalb 3 Tagen und zwar unter völlig gleichen Bedingungen vergohren:

Probe Nr.	Sau-temperatur	D_r auf Trocken-substanz	Maltose im Extract	Vergährungsgrad	
				scheinbar	wirklich
3	50	72,6	68,84	80,2	65,1
4	50	71,4	68,08	79,8	64,7
5	90	70,2	68,92	79,8	64,7
6	126	59,8	67,74	78,8	63,9
7	131	34,6	64,24	75,9	61,5
8	131	26,0	64,24	75,6	61,3
9	136	26,9	61,82	75,3	61,0

Die Gesammtmenge vergährbarer Substanz und damit der Vergährungsgrad ist von der Behandlung auf der Darre abhängig. Mit der Abnahme des Verzuckerungsvermögens (D_r) vermindert sich auch die Maltose im Extract und damit der Vergährungsgrad.

Den Gehalt des Malzes an löslichem und coagulirbarem Stickstoff bestimmte K. Dinklage (Z. Brauw. 1903, 585): siehe Tabelle S. 365.

Die Beziehungen zwischen Eiweissgehalt des Malzes und seinem Extractgehalt besprechen H. Hanow und O. Neumann (W. Brauer. 1903, 601). Im Durchschnitt wurde gefunden:

Anzahl der untersuchten Malze	Eiweiss in Proc. der Trockensubstanz	Extract im Feinmehl nach Balling Proc. in der Trockensubstanz
45	unter 9 Proc.	78,7
71	9 bis 10 „	77,8
64	10 „ 11 „	76,9
20	11 „ 12 „	76,5
3	über 12 „	74,7

Malz Nr.	Gesammtstickstoff Proc.	Löslicher Stickstoff Proc.	Lösl. Stickstoff in Proc. des Gesammtstickstoffs	Coagulirbarer löslicher Stickstoff Proc.	Coagulirbarer lösl. Stickstoff in Proc. des lösl. Stickstoffs	Coagulirbarer lösl. Stickstoff in Proc. des Gesammtstickst.	Farbe (Typus)	Wasser Proc.
1	1,574	0,507	32,21	0,133	26,23	8,45	hell (Pilsener)	4,93
2	1,576	0,522	33,12	0,109	20,88	6,92	"	6,89
3	1,673	0,536	32,04	0,134	25,00	8,01	"	6,58
4	1,621	0,483	29,80	0,125	25,88	7,71	"	10,29
5	1,756	0,523	29,78	0,129	24,67	7,35	goldfarben (Wiener)	2,07
6	1,785	0,516	28,91	0,131	25,39	7,34	"	2,48
7	1,573	0,467	29,69	0,103	22,06	6,55	dunkel (Münchner)	3,21
8	1,756	0,430	24,49	0,092	21,40	5,24	"	3,23
9	1,642	0,480	29,23	0,116	24,17	7,07	"	4,46
10	1,747	0,436	24,96	0,096	22,02	5,50	"	4,43
11	1,647	0,416	25,26	0,090	21,63	5,46	"	4,18
12	1,518	0,438	28,85	0,111	25,34	7,31	"	4,16
13	1,579	0,470	29,77	0,110	23,40	6,97	"	4,36
14	1,651	0,449	27,20	0,106	23,61	6,42	"	5,41
15	1,636	0,405	24,76	0,078	19,26	4,77	"	3,17
16	1,805	0,447	24,76	0,098	21,92	5,43	"	3,71
17	1,679	0,422	25,13	0,080	18,96	4,77	"	5,46
18	1,659	0,432	26,04	0,090	20,83	5,43	"	4,31
19	1,895	0,528	27,86	0,108	20,45	5,70	"	3,96

Keimfähigkeit von Darrmalzen. Nach Versuchen von K. Schnitzlein (Z. Brauw. 1903, 185) bewegte sich die Keimfähigkeit der Malze beim Münchener Typus zwischen 0,75 und 4,25 Proc., bei den Pilsener Malzen dagegen zwischen 11,0 und 51,5 Proc. Ein Malz, welches überhaupt noch Keimfähigkeit besitzt, kann aus diesem Grunde allein nicht in Bezug auf Abdarrung beanstandet werden, so lange die Keimfähigkeit innerhalb gewisser Grenzen dem Malztypus entspricht. Einen directen Schluss aus der Keimfähigkeit auf die Abdarrung zu ziehen, wäre deshalb schon nicht angebracht, weil die Factoren, welche die Lebensfähigkeit des Malzes bedingen, ganz verschiedene sein können und bis jetzt noch nicht festgestellt sind.

Wassergehalt des Malzes beim Lagern. Nach J. Fries (Z. Brauw. 1903, 553) steigt trotz theilweise sehr langer Lagerzeit (bis zu 6 Monaten) der Wassergehalt im Malze an der Oberfläche des Kastens, wo dasselbe also ständig der Luft ausgesetzt ist, auf höchstens 8 bis 10 Proc. Die Grenze von 5 Proc. wird durchweg schon, auch bei den ältesten Malzen, bei nur 20 cm unter der Oberfläche des Kastens nicht mehr erreicht. Von 50 cm unter der Oberfläche an ist überall nur mehr eine ganz geringe Wasseraufnahme (bis zu 1 Proc.) bemerkbar. — Malz

mit mehr als 5 Proc. Wassergehalt sollte vom Kauf ausgeschlossen werden.

Beim Ablagern des Malzes findet nach Vanderstichele (Journ. Brass. 1903) eine Rückbildung der Dextrine statt, in derselben Weise wie beim Altwerden von Brot.

Aenderung des Extractgehaltes des Malzes beim Lagern. E. Ehrich (Bierbr. 1903 Nr. 38) lagerte vier Malze, die von Zeit zu Zeit untersucht wurden. Dabei fiel der Extractgehalt bei einem Malz von 77,92 auf 77,41 Proc. innerhalb eines Monates, dann blieb er nach weiteren 2 Monaten gleich; bei einem zweiten fiel er in 2 Monaten ebenfalls um $^1/_2$ Proc. Bei einem dritten Malz fiel der Extractgehalt in 2 Monaten von 77,35 auf 76,08 Proc., nach einem weiteren Monat auf 74,63, im Ganzen also um 2,7 Proc., während er bei einem vierten Malze unter denselben Bedingungen um 2,3 Proc. fiel. Die beiden letzten Malze waren niedrig, mit 65° im Malze gemessen, abgedarrt und hatten auch mehr Wasser als die beiden andern Malze. Ob die Veränderung des Extractgehaltes auf einem durch Athmung veranlassten Substanzverlust beruht, oder auf einem Unlöslichwerden gewisser Extractbestandtheile, ist noch nicht sicher.

Die Farbenreactionen der Diastase besprach Neumann-Wender auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Es wurde trockene Diastase mit Wasserstoffsuperoxyd verrieben; es trat unter starkem Schäumen des Breies eine recht lebhafte Sauerstoffentwickelung auf. Nach längerer Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes hörte endlich jede Gasentwickelung auf, und die so behandelte Diastase gab nun mit Guajaktinctur und Wasserstoffsuperoxyd nur eine schwache Blaufärbung; auch die Färbung mit der Tetrabase und Wasserstoffsuperoxyd fiel bedeutend schwächer aus. Die Diastase hat also durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd ihre katalytische Kraft nahezu eingebüsst; auch das Vermögen, die genannten Stoffe zu gefärbten Verbindungen zu oxydiren, wurde bedeutend geschwächt. Die hydrolytische Kraft war jedoch, wenn auch in etwas vermindertem Maasse, erhalten geblieben. — Die verschiedenen Enzyme der Diastase zeigen Temperaturen gegenüber ein verschiedenes Verhalten. Erwärmt man eine Diastaselösung vorsichtig im Wasserbade, so gehen die einzelnen fermentativen Wirkungen allmählich verloren. Während die amylolytische Kraft schon bei 78 bis 80° eingebüsst wird, geht die katalytische Kraft erst bei 85° und das Vermögen, mit den genannten Körpern durch Oxydation Farbstoffe zu bilden, erst bei über 90° verloren. — Darnach ist anzunehmen, dass dieselbe kein einheitlicher Körper ist, sondern ein „Polyenzym" darstellt, in welchem mehrere Enzyme vergesellschaftet vorkommen, die nach den bisher üblichen Methoden der Gewinnung gemeinsam niedergeschlagen werden und durch Dialyse nicht zu trennen sind. Die nach Lintner's Verfahren dargestellte Diastase setzt sich somit wahrscheinlich zusammen: 1. Aus den eigentlichen Diastasen mit hydrolytischen Wirkungen, welche Stärke zu verflüssigen und in Zucker

zu überführen vermögen und zwar: a) Translocationsdiastase. b) Secretionsdiastase. 2. Aus den Oxydasen und zwar: a) Katalase, welche Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff spaltet. b) Peroxydase, welche den Sauerstoff aus den Peroxyden auf oxydable Körper zu übertragen im Stande ist und die auf Oxydation beruhende Farbenreactionen bewirkt.

Malzdiastase. Nach R. Ling und F. Davis (J. Feder. Brew. 1902; W. Brauer. 1903, 265) verzuckert Diastase, dargestellt aus gut gewachsenem, niedrig abgedarrtem Malz, bei ihrer Einwirkung auf 2 bis 5proc. Stärkekleister bei Temperaturen zwischen 50 und 60° die Stärke nach $1^1/_2$stündiger Reactionsdauer bis zu den Constanten

$$[\alpha]_{D\,3,93}\ 149,5 - 150 \text{ und } R_{3,93}\ 77 - 78,$$

während nach Ablauf von 42 Stunden die Constanten lediglich für Maltose zutreffen, ausser welcher kein weiteres Abbauproduct gefunden wurde. Diastase, dargestellt aus abnormal gewachsenem Malz, selbst im grossen Ueberschuss angewandt, verzuckert Stärkekleister in obiger Concentration nicht vollständig zu Maltose. Eine ähnliche Wirkung bringt auch Diastase hervor, die langsam auf 115 bis 120° erhitzt wurde, eine ausgesprochene Wirkung wird aber durch Diastase erzielt, die schnell auf diese Temperatur erhitzt wurde. Die Endtemperatur, auf die ein Malz beim Abdarren erhitzt wurde, ist nicht ein Kriterium ihres Verhaltens gegen Stärke; ebensowenig lässt sich der Werth für die „diastatische Kraft" bestimmen. Wird Diastase in wässeriger Lösung über 65° erhitzt, so verläuft die Reaction mit Stärkekleister anders als mit einer Diastaselösung, die nicht über 60° erhitzt wurde. Dies geht nicht nur aus den Werthen der Constanten für Drehungs- und Reductionsvermögen hervor, sondern auch aus der Thatsache, dass unter den Endverzuckerungsproducten stets Dextrose vorhanden ist.

Zur Bestimmung des Stärkeverflüssigungsvermögens des Malzes werden nach C. J. Lintner und F. Sollied (Z. Brauw. 1903, 329) 25 g Malz zerkleinert, mit 500 cc Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln ausgezogen, dann wird filtrirt. 10 g lufttrockene Kartoffelstärke werden in einem 100 cc-Kölbchen mit Wasser bis zur Marke übergossen. Durch Umschütteln wird eine möglichst gleichmässige Vertheilung der Stärke im Wasser herbeigeführt. Darauf werden mit einer Pipette von weiter Oeffnung rasch in 10 Reagirröhrchen je 10 cc abpipettirt. Schüttelt man vor jeder Probenahme kräftig durch, so gelingt es leicht, in jedes Röhrchen annähernd das gleiche Stärkequantum zu bringen. Nun lässt man der Reihe nach 0,1 — 0,2 — 0,3 u. s. w. des zu prüfenden Malzauszuges zufliessen und schreitet dann zur Verkleisterung. Die Verkleisterung nimmt man mit jedem Röhrchen einzeln im kochenden Wasserbad vor, indem man durch kräftiges Bewegen das Absitzen der Stärke verhindert. Sobald die Temperatur des Röhrcheninhaltes 65° erreicht hat, erstarrt die ganze Masse. Wenn sämmtliche Proben verkleistert sind, was für 10 Proben etwa 4 Minuten in Anspruch nimmt,

wird der Halter mit den Röhrchen in ein Wasserbad von 65° gebracht. Nach Ablauf von 15 Minuten setzt man den Halter mit den Röhrchen in ein kochendes Wasserbad, in welchem er 10 Minuten verbleibt. Das Enzym wird durch die Einwirkung der Siedehitze unwirksam gemacht. An den im kochenden Wasserbad befindlichen Röhrchen beobachtet man, dass sich dort, wo die Verflüssigung eine entsprechende ist, der Röhrcheninhalt allmählich klärt und sich eben ein Schaumring von Luftbläschen bildet, während dort, wo die Verflüssigung nicht eingetreten ist, die durch Luftbläschen bedingte Trübung bestehen bleibt. Man kühlt nun alle Röhrchen rasch ab, wobei man in eines derselben ein Thermometer einführt. Bei der Temperatur von 17,5° wird dann das Verflüssigungsvermögen ermittelt, indem man ein Röhrchen nach dem anderen umgekehrt. Das erste Röhrchen, dessen Inhalt dabei leicht abfliesst, weist das gesuchte Stadium der Verflüssigung auf. Die demselben entsprechende Menge Malzauszug wird nun der Berechnung des Verflüssigungsvermögens zu Grunde gelegt. Man kann dabei in ähnlicher Weise verfahren wie bei Berechnung der diastatischen Kraft nach Lintner, indem man das Verflüssigungsvermögen gleich 100 setzt, wenn 0,1 cc eines Extractes von 25 g Malz mit 500 cc Wasser unter den angeführten Bedingungen 10 cc eines 10proc. Stärkekleisters verflüssigt. Bei 0,2 cc ist dann das Verflüssigungsvermögen natürlich 100 : 2 = 50 u. s. w. — Es dürfte sich empfehlen, für Stärkeverflüssigungsvermögen das Zeichen D_s und für Stärkeverzuckerungsvermögen (bisher als Fermentativvermögen oder diastatische Kraft bezeichnet) das Zeichen D_r einzuführen. — Im Allgemeinen hat sich bisher ergeben, dass bei normalen Darrmalzen das Verflüssigungsvermögen innerhalb der Grenzen D_s = 40 bis 75 lag.

Zur Bestimmung des Verflüssigungsvermögens des Malzes empfiehlt A. Pollak (W. Brauer. 1903, 595) einen 3proc. Arrowrotstärkekleister.

Bestimmung des Mürbigkeitsgrades der Darrmalze. Wiegt man nach E. Prior (B. Brauer. 1903, 98 u. 125) von einer grösseren wohldurchmischten Malzprobe jedesmal 50 g Körner ab und zerkleinert dieselben in der Seckmühle bei bestimmter Walzenstellung, so erhält man beim Ausschütteln auf dem Vogel'schen Schüttelsieb jedesmal fast genau dieselben Procentsätze an Hülsen und Grobschrot, Gries und Mehl. Da beim Ausschütteln des Mahlgutes auch in verschlossenem Blechkasten eine geringe Verstaubung des Mehlantheils unvermeidlich ist, so wird der Procentsatz von Hülsen und Grobschrot und Gries ermittelt und die Mehlmenge aus der Differenz berechnet. Die Werthe für den Procentsatz an Mehl liegen bei den geprüften Malzen zwischen 25,4 und 45,2, schwanken also innerhalb weiter Grenzen. — Prior unterscheidet nun 4 Mürbigkeitsgrade, nämlich 1. sehr mürbe Malze, welche einen Mehlgehalt von mindestens 40 Proc., 2. mürbe Malze, welche einen Mehlgehalt von 35 bis 39 Proc., 3. harte Malze, welche einen Mehlgehalt von 30 bis 34 Proc., und 4. sehr harte Malze, welche

einen Mehlgehalt von weniger als 30 Proc. beim Ausschütteln des Mahlgutes auf dem Vogel'schen Schüttelsieb liefern. — Nach neueren Versuchen übt der Wassergehalt der Malze bei der Bestimmung des Mürbigkeitsgrades insofern einen Einfluss aus, als die Malze mit niederem Wassergehalt bis zu 3 Proc., insbesondere die dunklen, von Haus aus besser gelösten Malze immer mürber sind als die Malze mit höherem Wassergehalt. Bei Malzen mit einem Wassergehalt von 3 bis 7 Proc. macht sich zwar mit der Zunahme des Wassergehaltes eine kleine Minderung des Mehlgehaltes bemerkbar. Diese Minderung beträgt aber nur einige Procente, liegt daher innerhalb der zulässigen Fehlergrenze und ist praktisch einflusslos. Feuchte Malze mit einem Wassergehalt von über 7 Proc. sind zäher und geben daher bei der Probe einen geringeren Mürbigkeitsgrad. Ein geringer Procentsatz an verglasten und harten Körnern im Malze bis zu 5 Proc. drückt die Mürbigkeitsziffer nicht herab; ein höherer Procentsatz bis 15 Proc. und darüber an verglasten und harten Körnern im Malze kommt nur dann bei der Bestimmung des Mürbigkeitsgrades der Malze zum Ausdruck, wenn auch die übrigen Körner im Mehlkörper harte Stellen enthalten. Die Korngrösse bez. das Körnergewicht der Malze ist ohne praktischen Einfluss auf die Bestimmung des Mürbigkeitsgrades. Das Hektolitergewicht der Malze steht mit dem Mürbigkeitsgrad nur insofern in Beziehung, als auf Gewicht gemälzte Producte von mangelhafter Lösung eine geringere Mürbigkeitsziffer liefern. Die Bestimmung des Mürbigkeitsgrades der geprüften Malze hat ergeben, dass die mittelfarbigen und dunkeln durchweg mürber als die hellen Malze sind, ein Umstand, welcher sich durch die bessere Lösung des Grünmalzes für diese Malzsorten und vielleicht auch durch die beim Darren eingehaltene höhere Temperatur erklärt.

Hopfen. Die Herkunft des Hopfens und dessen Bitterstoffe vergleicht O. Neumann (W. Brauer. 1903, 328). Die Durchschnittsergebnisse der Analyse sind:

Gebiet	Durchschnittsgehalt des lufttrockenen Hopfens in Proc.			Der Antheil der Gesammt-Bittersäure an α-Bittersäure betrug in Proc.		
	Gesammt-Bitter-säure	α-Bitter-säure	β-Bitter-säure	Minimum	Maximum	Mittel
Spalt und Kinding	14,25	5,26	8,99	35,15	40,26	37,70
Hallertau . . .	14,33	5,69	8,64	39,54	42,75	40,66
Elsass-Lothringen	14,29	5,49	8,80	31,95	43,53	38,25

Die im Vorjahre gleichfalls mit Ausstellungshopfen durchgeführten Untersuchungen ergaben folgendes Bild:

Spalt und Kinding	17,1	5,2	11,9	28,9	32,0	30,7
Hallertau . . .	17,9	6,6	11,3	36,8	37,8	37,0
Elsass-Lothringen	15,2	5,7	9,5	31,0	43,6	32,5

Die Anschauungen der Brauereipraxis, dass zwischen Herkunft der Hopfen und der Art ihrer bittermachenden Wirkung auf die Biere bestimmte Beziehungen bestehen, finden durch diese Versuche ihre Bestätigung. Wieder zeichnen sich die Spalter und Kindinger Hopfen, welche in der Praxis zur Herstellung milder Biere besonders geschätzt werden, durch ein stärkeres Ueberwiegen des Edelbitters, des β-Bittersäureantheils am Gesammtbitter aus, während bei den Sorten, denen eine aussergewöhnlich bittermachende Kraft zugesprochen wird, die α-Säure überwiegt.

Kalte Lagerung des Hopfens empfiehlt L. Briant (Brew. Trade Rev.; Böhm. Bier. 1903). Folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Beschaffenheit der Harze der bei verschiedenen Temperaturen gelagerten Hopfen:

Harzgehalt in Procenten der Hopfentrockensubstanz.

	Datum der Analyse	Weichharz	Hartharz	Gesammtharz
Hopfen beim Einpacken	22. 1. 95	11,75	3,16	14,91
A. Nach 7monatigem Lagern bei 24° . .	19. 8. 95	8,82	5,94	14,76
B. Nach 7monatigem Lagern bei 13 bis 18°	21. 8. 95	9,21	5,15	14,36
C. Nach 7monatigem Lagern bei $1^1/_2$ bis $4^1/_2$°	5. 9. 95	10,67	4,20	14,87
D. Nach 7monatigem Lagern unter 0° . .	26. 8. 95	11,10	3,57	14,67

Hieraus ist der günstige Einfluss der kalten Lagerung auf die Güte des Hopfens ersichtlich. — Man lagerte Hopfen in Ballen kalt über 6 Jahre und untersuchte sie dann wieder. Das Bouquet war zwar weitgehend verloren gegangen, die Farbe war sehr gut erhalten. Harze und Gerbstoff hatten sich nur sehr wenig verändert:

	Beim Verbringen ins Lager 1895	Dem Lager entnommen 1901
Weichharz	11,45	11,20
Hartharz	3,34	3,40
Gesammtharz	14,79	14,60
Gerbstoff	2,79	2,54

Die Hopfenlagerung in kühlen Räumen beschreibt Humbser (W. Brauer. 1903, 541).

Fliegenlarven im Hopfen kommen nach C. Dormeyer (W. Brauer. 1903, 295) zuweilen in grossen Mengen vor.

Beziehungen zwischen dem Aroma und der inneren Zusammensetzung des Hopfens schlägt C. Beckenhaupt (W. Brauer. 1903, 221) zur Aromaprüfung vor (?).

Senföl im Hopfen. Nach Versuchen von O. Neumann (W. Brauer. 1903, 358) waren die bisher untersuchten Hopfenproben gänzlich frei von Senföl, wenn auch durch sämmtliche indirecte Be-

stimmungsmethoden die Gegenwart bedeutender Mengen festzustellen war. Der Knoblauchgeruch dürfte auf andere Bestandtheile zurückzuführen sein. Auch ein Senföl bildendes Glykosid scheint im Hopfen nicht enthalten zu sein.

Das ätherische Oel des Hopfens enthält nach A. C. Chapman (Trans. Chem. Soc. 1903, 505) Myrcen, Humulen, Linalool, Isononylsäurelinaloolester, Spuren von Geraniolestern und geringe Mengen eines Diterpens. Das Myrcen und Humulen ist oft in Mengen bis zu 80 und 90 Proc. vorhanden.

Die physiologische Wirkung der Hopfenbestandtheile untersuchte K. Farkas (Arch. Physiol. 1902). Darnach gleicht die Wirkung der α-Hopfenbittersäure in vielen Punkten (Erregung des Athem- und Herzhemmungscentrums, Athemlähmung, später Herzlähmung) der von Dreser beschriebenen Wirkung der β-Säure, sie ist aber insofern verschieden, als sie das Centralnervensystem weniger stark, die peripheren Muskeln energischer angreift. Damit im Zusammenhange ist die tödtliche Dosis der α-Säure sowohl bei Kalt- wie bei Warmblütern erheblich höher. — Der Hopfensamen enthält eine in Wasser lösliche Sustanz, welche in erster Linie ein starkes Herzgift ist, aber auf Warmblüter nur bei directer Einführung in die Venen wirkt. In dieser Form ist das Extract aus 4 bis 5 g Samen für 1 k Thier tödtlich (für Kaninchen). Aehnlich wie Curare, sind diese Stoffe auch noch in sehr grossen Dosen vom Magen her unwirksam; sie sind aber auch bei subcutaner Injection beim Warmblüter unwirksam, was im Zusammenhang mit dem schnellen Abklingen der Erscheinungen bei nicht tödtlicher intravenöser Vergiftung auf eine rasche Zerstörung der Gifte in den Geweben hinweist. Die giftigen Bestandtheile des Hopfens kommen daher für die Wirkung des Bieres, in welchem sie ausserdem schon, wie Dreser gezeigt hat, fast gänzlich in ungiftige Derivate umgewandelt sind, nicht in Betracht.

Ausgebrauter Hopfen enthält nach G. Barth (Z. Brauw. 1903, 316) in 1 k noch 146 g Extract. Er empfiehlt die Auslaugung desselben mit dem Hopfenseihmontejus von Weigel.

Würze und Bier. Maischverfahren. Nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 137 615 u. 138 091) wird das in den Korninhalt und die Hülsen zerlegte Malz in der Weise behandelt, dass diese Bestandtheile getrennt eingemaischt werden. Der Korninhalt wird von Anfang an unter Druck (mittels Druckluft oder Kohlensäure von etwa 3 Atm.) bei niedriger Temperatur (31 bis 32,5°) eingemaischt. Alsdann wird in dieser Maische bei fortschreitender Temperatursteigerung eine entsprechend fortschreitende Druckverminderung vorgenommen, und zwar von etwa $^1/_2$ Atm. für je $6^1/_2$°, so dass der Endpunkt (etwa $^1/_2$ Atm.) während der Verzuckerungstemperatur von 62,5 bis 70° vorhanden ist. Nach Erreichung der Kochtemperatur kann der aus der Maische entwickelte Dampf, eventuell zusammen mit Kohlensäure, ohne weitere wesentliche Druckänderung als Druckmittel benutzt werden. Die Hülsen werden für sich gemaischt,

diese Maische mit der Maische aus dem Korninhalt vereinigt und das Ganze in üblicher Weise weiter behandelt.

Maisch- und Läuterapparat mit längs verschiebbarem, einen lösbaren Kolben enthaltendem Hohlkörper. Nach L. Dacier (D. R. P. Nr. 144 834) enthält der obere Theil des Apparates einen längs verschiebbaren Hohlkörper *c* (Fig. 35), der mit einem ablösbaren Kolben *d* versehen ist. Beim Beginn der Maischung wird der mit dem Kolben *d* fest verbundene Hohlkörper *c* durch das von unten eintretende Maischwasser gehoben. Beim Abläutern wird der Kolben *d* von dem Hohlkörper *c* losgelöst und ersterer gesondert nach abwärts gedrückt, um die Würze aus den Trebern herauszudrängen und die Treber auszupressen.

Als Läuter- und Anschwänz-Apparat verwendbare Maschine zum Maischen, Auflockern und Austrebern. Nach

Fig. 35.

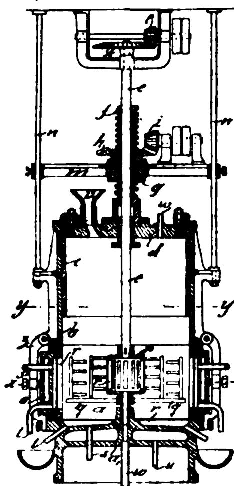
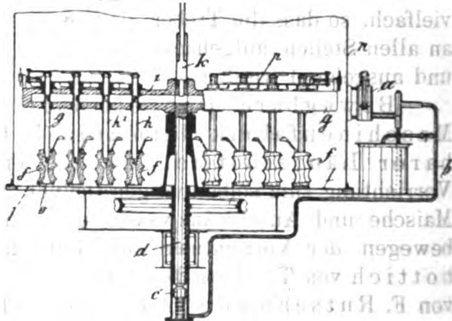


Fig. 36.

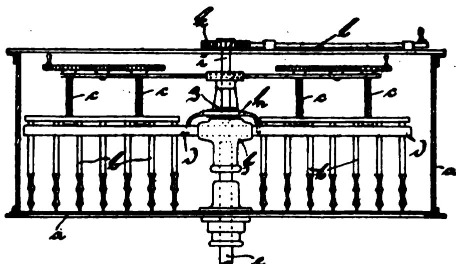


F. Klostermann (D. R. P. Nr. 144 836) sind die die Hackerträger h, h^1 (Fig. 36) tragenden Arme *g*, die Hackerträger selbst und die Aufhacker *f* hohl ausgebildet und stehen durch Oeffnungen *i* mit dem Hohlraum der Arme *g*, durch welchen Wasser zugeleitet werden kann, in Verbindung. Das innere Rohr h^1 der Hackerträger ist in dem äusseren Rohr *h* drehbar. Die Hacker *f* sind in ihrem oberen Theil, dem Schuh, als Hahngehäuse ausgebildet und können durch in diesem Gehäuse befindliche Kanäle mit je einer Brause, welche in die Hackerschuhe eingesetzt ist, in Verbindung gebracht werden. Am unteren Theil tragen die Hacker gelochte Bleche *o*. Das durch die hohlen Arme *g* eintretende Wasser kann zum Zwecke der Reinigung der Maschine sowohl durch die Bleche *o*, als auch durch die Brausen in das Innere des Bottichs eingeführt werden. Sperrt man in dieser Hahnstellung den Wasserzufluss ab, so kann mittels der Brausen abgeläutert werden, unter Umgehung des Treberkuchens. Bei einer Rechtsdrehung des Rohres h^1 um 90° sind die Zugänge zu den

Blechen *o* geschlossen und nur die Zugänge zu den in den Hahngehäusen der Hacker *f* angeordneten Kanälen geöffnet, so dass in dieser Stellung das siedend heisse Anschwänzwasser durch die Brausen auf die Treber gelangt, wobei letztere gleichzeitig gelockert werden.

Aufhackmaschine mit horizontal verschiebbarem Tragarm für die Aufhackmesser. Nach W. Hartmann (D. R. P. Nr. 140 371) kann der die Aufhackmesser *b* (Fig. 37) tragende Arm *d* in seinem Lager *f* während der Rotation der Maschine wagrecht verschoben werden. In Folge dessen beschreiben die Aufhackmesser nicht mehr beständig dieselben Bahnen, sondern diese Bahnen schneiden sich vielfach, so dass die Treber an allen Stellen aufgehackt und ausgelaugt werden.

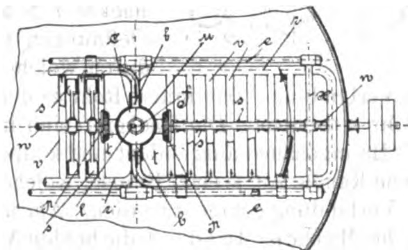
Fig. 37.



Bewegbare Doppelmulde für Läuterapparate der Maschinenfabrik Germania (D. R. P. Nr. 128 972). — Drehbarer Läuterbottich von V. Lapp (D. R. P. Nr. 142 382) mit Vorrichtung zum selbstthätigen Oeffnen und Schliessen des Zuflusses von Maische und Anschwänzwasser und zum selbstthätigen Auf- und Abbewegen der Vorrichtung zum Entfernen der Rückstände. — Setzbottich von Th. Bender (D. R. P. Nr. 136 632). — Läuterbottich von F. Rutschmann (D. R. P. Nr. 141 093).

Rührwerk für Maisch- und Kochapparate der Brauerei u. dgl. Nach G. Ulrich (D. R. P. Nr. 140 461) sind die Schenkel der zum Heizen des Maisch- und Kochapparates dienenden bügelartig gestalteten Dampfrohre *r* (Fig. 38) durch besondere neben einander angeordnete Rohre *v* verbunden. Zwischen den Rohren *v* greifen die Rührschaufeln *s* hindurch. Das Dampfrohrsystem *r*, *v* und die Rührschaufeln *s* werden in gleichem Sinne um eine lothrechte Achse gedreht, die Rührschaufeln *s* aber zu gleicher Zeit um eine horizontale Achse bewegt.

Fig. 38.



Zur Herstellung und zum Abläutern von Maische wird nach A. Köhler (D. R. P. Nr. 144 626) das Malzschrot mit der erforderlichen Menge Wasser in die innerhalb des feststehenden Kessels *a*

(Fig. 39) befindliche drehbare Trommel *h* eingefüllt und unter langsamer Drehung der Trommel gemaischt, wobei die Schlagleisten *i* für die Bewegung des Maischgutes sorgen. Nach Beendigung des Maischens wird die Würze aus dem unteren Theil des Kessels *a*, in dem sie sich ansammelt, durch Oeffnen des Hahnes *e* abgelassen. Die Stirnwände des Kessels *a* sind mit Aussparungen für die Achse der Trommel versehen, so dass die Trommel innerhalb des Kessels in eine höhere oder tiefere Lage versetzt werden kann.

Heiz- und Kühlschlangen für Vormaischbottiche mit zwischen den Schlangen kreisenden Rührflügeln. Nach R. Leyer (D. R. P. Nr. 142 894) setzen sich die Heiz- und Kühlschlangen, welche innerhalb des Vormaischbottichs über einander angeordnet sind und

Fig. 39.

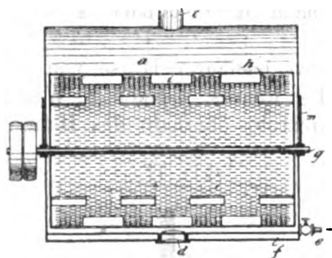
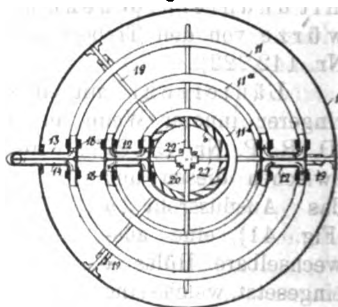


Fig. 40.



durch ein gemeinsames Rohr von aussen her gespeist werden, aus je zwei oder mehreren in einander liegenden beweglichen Ringen *11, 11a*, *11b* (Fig. 40) zusammen. Zwischen den Ringen kreisen Rührflügel. Die Heiz- und Kühlflüssigkeit in den Ringen jeder Rohrschlange durchströmt zuerst, wie die Pfeile andeuten, von aussen nach innen je die eine Hälfte bis zum innersten und kleinsten Ring *11b* und darauf der Reihe nach von innen nach aussen die anderen Hälften der äusseren Ringe. — Um die einzelnen Rohrringe leicht reinigen zu können, ist nicht nur der grösste Ring jeder Schlange mit den an ihm hängenden inneren Ringen zusammen hochstellbar eingerichtet, indem er um einen festgehaltenen Theil seines Umfanges als Drehachse gedreht wird, sondern es kann auch jeder kleinere Ring ebenso um einen vom umhüllenden Ring festgehaltenen Theil aufgeklappt werden.

Läuterboden aus dünnem, gelochtem Blech und einem Tragrost. Nach F. Bredl (D. R. P. Nr. 143 894) sind die Löcher gruppenweise derart angeordnet, dass die sich mit den Rost- oder Gitterstäben deckenden Stellen des Bleches undurchlocht bleiben.

Drehbarer Läuterbottich mit Einrichtung zur Regelung der Filterschicht von V. Lapp (D. R. P. Nr. 142 380, 142 381, 143 381 u. 143 382).

Filterpresse mit Spülkanälen zur Gewinnung grosser Mengen Würze aus Maische. V. Lapp (D. R. P. Nr. 144429) empfiehlt die besondere Anordnung eines Spülkanals, der neben dem Würzeabfluss- und gegenüber dem Würzezuflusskanal liegt, so dass nach dem Durchfiltriren der Hauptwürze die Rückstände durch Druckgabe vom Spülkanal her wieder in den Maischbottich zurückbefördert werden können, um von hier nach nochmaliger Aufmaischung in die Filterpresse zurückgeführt zu werden.

Vorrichtung zum Abläutern von Bierwürze der Filter- und Brautechnischen Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 144146). — Maischbottich mit Läutereinrichtung von P. A. Meyer (D. R. P. Nr. 136315).

Vorrichtung zur heissen Bierwürzefiltration von Ch. Buhmann (D. R. P. Nr. 136562); — Schleudermaschine mit ununterbrochenem Betrieb zum Scheiden der Bierwürze von den Trebern einer Maische nach M. Güttner (D. R. P. Nr. 142222).

Läuterrohr mit eingesetzter, auswechselbarer Hülse von geringerer innerer Weite als derjenigen des Rohres. Nach F. Wörz (D. R. P. Nr. 137827) wird in das Läuterrohr oberhalb des Hahnes zwischen diesen und das Ausflussrohr *g* (Fig. 41) eine auswechselbare Hülse *k* eingesetzt, welche eine geringere innere Weite hat, als das Ausflussrohr. Dadurch kann ein Ueberschreiten der jeweilig für zulässig erachteten maximalen Ausflussgeschwindigkeit von vorn herein verhindert werden.

Fig. 41.

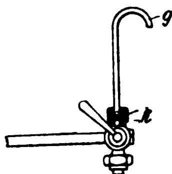
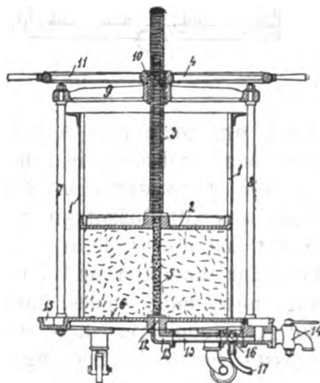


Fig. 42.



Zum Auspressen und Auslaugen der Hopfentreber nach K. Peter (D. R. P. Nr. 142501) ragt ein gelochtes Rohr *5* (Fig. 42), welches auf der Grundplatte *6* befestigt und mit der Oeffnung *12* der letzteren verbunden ist, in den Hohlraum der Pressspindel *3* mit der Pressplatte *2* hinein. Es kann somit die Pressplatte *2* mittels der Spindel *3* beliebig weit verschoben und das in dem Zwischenraum zwischen *6* und *2* befindliche Material beliebig ausgepresst werden, wobei die Flüssigkeit theils durch die Siebwände *1*, theils durch die Oeffnung *12* entweicht.

Bündiges Verbindungsstück für Dampfheizringe, insbesondere für Braupfannen. Nach Beck und Rosenbaum Nachf. (D. R. P. Nr. 144426) sind an dem zur Ableitung des

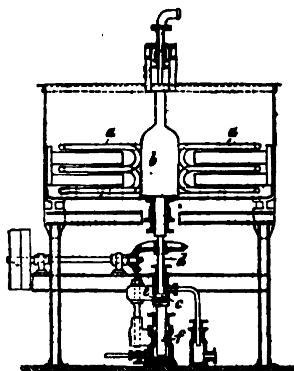
Condenswassers dienenden Rohr, welches bis auf den Boden des einen der beiden Verbindungsstücke zwischen den Rohrhälften der Dampfheizringe hineinragt, an seiner höchsten, innerhalb des Verbindungsstückes liegenden Stelle Löcher angeordnet, durch welche die Luft aus dem Dampfraum der Heizringe entweichen kann.

Heizrohrsystem für Braupfannen von W. Hartmann (D. R. P. Nr. 129 473, 137 488 u. 137 489).

Dampfbraupfanne. Nach R. Planckh (D. R. P. Nr. 144 425) besteht die Heizschlange aus einer oder mehreren rotirenden Rohrschlangen, deren Windungen in einer Horizontalebene liegen. Der Heizdampf wird durch diese Rohrschlangen in entgegengesetzter Richtung zur Richtung der Drehung der Rohrschlange bez. Rohrschlangen hindurchgeleitet.

Dampfkochapparat für Brauereizwecke. Nach Schäfer & Langen (D. R. P. Nr. 132 087 u. 132 088) ist der die Heizrohre *a* (Fig. 43) tragende Dampfsammelcylinder *b* in der senkrechten Richtung verschiebbar gelagert, zum Zweck, durch Hochheben des Cylinders *b* ein bequemes und vollständiges Reinigen des Kesselbodens zu ermöglichen. Das Hochheben des Cylinders *b* wird dadurch bewirkt, dass die Spurlagerplatte *c* der Cylinderwelle *d*, bez. des Gehäuses *e*, welches zur Aufnahme der Welle *d* dient, auf einem durch Hand oder motorische Kraft zu bewegenden Kolben *f* gelagert ist.

Fig. 43.



Verarbeitung der Malze mit hohem Stickstoffgehalt. C. W. Lang (Z. Brauw. 1903, 3) empfiehlt langsames Trocknen des Grünmalzes auf der oberen Horde, 24 Stunden lang mit Zufuhr von frischer Luft unter dieselbe; feuchtes Korninneres, aber unbedingt handtrockenes Aeusseres beim Herabbringen auf die untere Horde; rasches Uebergehen der Milchsäuretemperaturen auf derselben; langes Anhalten der Temperaturen zwischen 60 bis 70° im Malz sowie der Abdarrtemperaturen bis 80° bei lichten und 110° bei bayerischen Malzen. Während des Abkühlens über die Berieselungskühler Zufuhr von viel frischer, steriler Luft. Im Sudhaus: warmes Einmaischen bei 65 bis 70°; nicht bis zum Senkboden aufhacken; Hopfengabe sofort in die laufende Würze. — Dann warme Gährführung mit möglichst viel steriler Luftzufuhr anstellen; darauflaufen lassen; Endvergährungsgrad nicht anstreben, die Biere durch Batteriekühler auf das Lagerfass grün mit 0,5 bis 1° schlauchen.

Den Einfluss des Malzes auf die Zusammensetzung der Würze untersuchte E. Jalowetz (Malzindustrie, Sonderabdr.).

Die Extractausbeuten sind am grössten bei mehligen Körnern und am kleinsten bei glasigen, gleichgültig, ob mit Feinmehl oder Grobschrot gearbeitet wurde. Zwischen Feinmehl und Grobschrot sind die Unterschiede am kleinsten bei den mehligen Körnern, 1,1 Proc., und am grössten bei glasigen Körnern, 4 Proc. — Die Reduction gegen Fehling'sche Lösung ist bei mehligen Körnern wesentlich grösser als bei glasigen, der Unterschied beträgt 5 Proc. zu Gunsten der ersteren. Die Verzuckerungszeit ist am kürzesten bei den Maischen aus mehligen Körnern. — Ferner wurde Malz in der Seck'schen Mühle zerkleinert und sodann in einem Siebsatze in drei Antheile, und zwar in „Spelzen", „Gries" und „Mehl" gesondert. Jeder Antheil wurde für sich verarbeitet:

	Wassergehalt	Extractausbeute Proc.	Rohmaltose im Malze Proc.	Verhältniss von Zucker zu Nichtzucker	In 100 g Würzeextract	
					Maltose	Dextrin
Ursprüngl. Malz (Feinmehl) .	4,2	77,4	48,64	1:0,59	6,247	17,77
Spelzen . . .	5,5	56,4	31,69	1:0,73	7,607	20,00
Gries . . .	4,5	80,4	50,49	1:0,61	7,079	19,38
Mehl . . .	4,7	90,5	55,97	1:0,61	7,048	20,15

Springmaischverfahren. Nach W. Windisch (W. Brauer. 1903, 465) soll man so arbeiten, dass kein Theil der Maische jemals den Temperaturen, die ungeeignet sind, ausgesetzt wird. Dies kann man nur in der Weise erreichen, dass man bei einer Temperatur einmaischt, bei der eine Stärkelösung und Verzuckerung überhaupt noch nicht vor sich geht, und dass man dann diese Maische in Wasser einspringen lässt, dessen Temperatur über der Verzuckerungstemperatur liegt, und durch Zuführung von Wärme im geeigneten Augenblick dafür sorgt, dass dieser Temperaturgrad nicht unterschritten wird. — Man maischt z. B. bei 37° ein; eine Stärkelösung und -verzuckerung findet hierbei noch nicht statt. In der Pfanne ist mehr oder weniger Wasser von einer Temperatur von 75 bis 100°. In dieses Wasser lässt man nun die Maische von 37° vom Bottich einspringen, bis der Pfanneninhalt 73° erreicht hat. Auf dem Bottich befindet sich noch ein mehr oder weniger grosser Rest Maische. Dann führt man Wärme zu und lässt im selben Maassstabe allmählich den Rest der Bottichmaische zuspringen, so dass die Gesammtmaische in der Pfanne nicht unter die Temperatur von 73° heruntergeht. Dann überlässt man die Maische der Verzuckerung und maischt in der einen oder anderen Weise ab.

Maischfilter in Form von Filterpressen empfiehlt Schifferer (Z. Brauw. 1903, 777) für Brauereien.

Karamelisirung von Bierwürzen. E. Prior (Z. angew. 1903, 294) verwandte die Vorderwürze einer Brauerei, welche in offenen

Gefässen im Dampftopf bei 2,5 Atm. Ueberdruck während der angegebenen Zeiten erhitzt worden war, nachdem besondere Versuche ergeben hatten, dass bis zu 1 Atm. Ueberdruck so gut wie keine und bei 1,5 bis 2 Atm. nur eine verhältnissmässig geringe Zunahme der Würzefarbe eintrat:

	Vorderwürze vor dem Karamelisiren Proc.	Nach 45 Min. Proc.	Nach 75 Min. Proc.	Nach 2 Stunden Proc.	Nach 4 Stunden Proc.
Extract	16,44	18,26	14,57	18,97	17,68
Zucker (als Maltose) in 100 Extract . . .	63,38	—	—	71,06	—
Farbe der 18proc. Würzen	34 cc $^1/_{100}$ NJ.	116	241	253	279

Diese Versuche zeigen die bedeutende Zunahme der Farbentiefe und des Reductionsvermögens der Würze beim Karamelisiren. In Würze 4 wurden grosse Mengen Glukose nachgewiesen. — Es wurden ferner die einzelnen Würzebestandtheile ungefähr in dem Verhältniss in Wasser gelöst, in welchem sie in Würze von der angegebenen Stärke enthalten sind. — Demgemäss kam bei den Versuchen mit Maltose eine 10proc. Lösung, bei den übrigen mit Rohrzucker, Glukose, Fruktose, Erythrodextrin, Achroodextrin I und II (Lintner) und Achroodextrin III (Prior) je eine 5proc. Lösung zur Anwendung, obgleich diese Kohlehydrate in geringerer Menge in einer Würze von 16 Proc. enthalten sein dürften. — Das Resultat der bei 2,5 Atm.-Druck im Dampftopf während $2^1/_2$ Stunden erhitzten Lösungen war, dass sich die Lösungen von Erythrodextrin und Achroodextrin kaum, die übrigen nur weingelb bis schwach braun gefärbt hatten; bei keiner aber konnte man eine tiefere Braunfärbung, welche auf eine intensivere Karamelbildung, wie sie selbst in Würzen von geringem Extractgehalt beobachtet worden war, beobachtet werden. Die angewandten Kohlenhydrate in rein wässeriger Lösung werden also theils nicht, theils nur äusserst wenig karamelisirt. Die Lösungen der mehr oder weniger veränderten Kohlehydrate besassen einen eigenthümlichen Geruch, welcher an Furfurol erinnerte, und in der That liess sich auch in der karamelisirten Maltoselösung dieses Aldehyd vermittels Anilin und Essigsäure nachweisen. Die vorher vollständig neutrale Flüssigkeit reagirte stark sauer. — Es wurden nun die Versuche unter Zusatz von Milchsäure und, nachdem diese wiederum resultatlos geblieben waren, unter Zusatz von Milchsäure und primärem Kaliumphosphat, in dem Verhältniss, wie sie in Würze enthalten sind, wiederholt. Die 0,18 Proc. Milchsäure enthaltenden und mit einer 11 cc $^1/_{10}$ N.-Lauge in 100 cc Flüssigkeit entsprechenden Menge primäres Kaliumsulfat versetzten Lösungen zeigten nach dem Karamelisiren keine weiteren Veränderungen als die rein wässerigen Lösungen, im Gegentheil erschienen dieselben weniger an-

gegriffen als die anderen, mit Ausnahme der Fruktoselösung, welche etwas tiefer als vorher gefärbt war. — Ferner wurden wässerige 1proc. Lösungen von Hühnereiweiss, Pepton und Somatose (Albumose) mit und ohne Säurezusatz wie oben behandelt; auch bei diesen traten nennenswerthe Bräunungen nicht auf und ebenso wenig waren, von den Eiweisslösungen abgesehen, Ausscheidungen zu bemerken; das coagulirte Eiweiss war ebenfalls nicht gefärbt. — Die Glukosebildung beim Karamelisiren der Würze rührt in der Hauptsache von einer Hydrolyse der Maltose durch die vorhandenen Würzesäuren her. In neutralen reinen Maltoselösungen konnte Glukose nach dem Behandeln derselben unter Druck nicht nachgewiesen werden. — Bekanntlich enthält die Würze auch Pentosane, welche, mit Säuren erhitzt, Furfurol liefern. Es wurde eine 5proc. Lösung von Arabinose sowohl für sich allein, als auch unter Zusatz von etwas Milchsäure geprüft. Das Ergebniss war auch hier negativ, es trat Furfurol auf und die Flüssigkeiten waren nur schwach gelb gefärbt. — Diese Versuche haben also ergeben, dass die in den Würzen enthaltenen Zucker, die benutzten Achroodextrine, die Pentosane und Stickstoffsubstanzen so gut wie nicht an der Karamelisirung der Würze unter den angegebenen Bedingungen betheiligt und nicht im Stande sind, so tiefe Färbungen zu bewirken, wie sie beim Karamelisiren der Würze beobachtet werden. Dagegen lieferten die geprüften Kohlehydrate, soweit sie theilweise Zersetzungen erleiden, Säure und Furfurol, jedoch ohne Abscheidung von festen Substanzen, denn sämmtliche Flüssigkeiten waren nach dem Erhitzen noch klar. — Es wurde nun reine Kartoffelstärke sowohl mit nach Lintner dargestellter Diastase, als auch mit klaren Grünmalzauszügen nach der Laboratoriumsmethode vermaischt und die erhaltenen verzuckerten und farblosen Flüssigkeiten von etwa 18 Proc. Extractgehalt sowohl für sich, als auch mit Milchsäurezusatz im Dampftopf bei 2,5 Atm. Druck $2^1/_2$ Stunden erhitzt. Zum Vergleiche wurde der unveränderte Grünmalzauszug ebenso behandelt. Die neutrale, mit einer Diastase verzuckerte Stärkelösung färbte sich hierbei unter erheblicher Säure- und Furfurolbildung und Abscheidung einer braunen Substanz tiefbraun. Die ebenso mit Milchsäure versetzte Flüssigkeit war klar geblieben und nur tief weingelb gefärbt. Furfurol- und Säurebildung wurde auch hier beobachtet. Die mit Malzauszug verzuckerte, dann aufgekochte und von den abgeschiedenen Stickstoffsubstanzen abfiltrirte klare farblose Flüssigkeit verhielt sich wie die erste, die mit Malzauszug verzuckerte, gekochte, filtrirte und mit etwas Milchsäure versetzte wie die zweite. Der Grünmalzauszug, welcher vorher durch Kochen von dem coagulirbaren Eiweiss befreit worden war, färbte sich weingelb und blieb klar. — Hiermit ist erwiesen, dass die beim Erhitzen der Würze mit Wasserdämpfen unter Druck eintretende Karamelisirung durch ein Abbauproduct der Stärke bewirkt wird, welches hierbei unter Ausscheidung von braunen, in Wasser unlöslichen, wohl den Huminkörpern oder Huminsäuren nahestehenden oder damit identischen Körpern in Karamel umgewandelt wird. Die zunehmende Braun-

färbung, welche man beim Eindampfen der Gesammtumwandlungsproducte der Stärke in wässerigen Lösungen beobachtet, sind ebenso wie die Braunfärbung, welche die Malzmaischen und Würzen beim Kochen erleiden, auf die Karamelisirung des Achroodextrin IV in der Hauptsache zurückzuführen. Ein Theil der in den gekochten Bierwürzen enthaltenen Glukose, die Zunahme des Säuregehaltes der Würzen beruhen theilweise auf Hydrolysirung der Maltose, theilweise auf Zersetzungen, welche die Würzemaltose und Kohlehydrate einschliesslich der Pentosane erleiden. Die Vorgänge beim Karamelisiren des Malzes werden dieselben sein, wie die beim Karamelisiren der Würze, ebenso werden der Bräunung des Malzes und der Zunahme seines Säuregehaltes auf der Darre dieselben Umwandlungen, wenn auch den Umständen nach in beschränkterem Maasse, zu Grunde liegen. — G. Barth (Z. Brauw. 1903, 349) macht Bemerkungen dazu.

Biertrübungen vergleicht M. Delbrück (W. Brauer. 1903, 613) mit der feinen Vertheilung des Fettes in Milch.

Verfahren zum Frischen gegohrener Getränke vermittels der gasförmigen Gährungsproducte. Nach J. F. Wittemann (D. R. P. Nr. 136561) werden die möglichst luftfreien Gährungsgase zunächst zur Schonung der Aether und Absorption unangenehm saurer Producte in Gegenwart von zuvor gekühlter luftfreier Flüssigkeit comprimirt. Hierauf drückt man das Gemisch aus verdichtetem Gas und Flüssigkeit von oben in einen kühl gehaltenen Wascher, so dass die Flüssigkeit in Form eines Sprühregens durch bereits vorhandenes Gasgemisch fallend, letzterem eine weitere Menge der unangenehmen sauren Producte entzieht, und kühlt das so weiter gereinigte Gemisch in Kühlern unter Druck bis unter die Temperatur des zu frischenden Getränkes. Endlich wird mit dem so erhaltenen Gasgemisch Bier in bekannter Weise imprägnirt, so dass das Gas bei dieser Temperatur mit dem Bier zusammengebracht und dass letzteres unter höherem Druck als das Gasgemisch in den Mischer eingeführt wird.

Bei dem Verschluss für Lagerfässer von J. Ross (D. R. P. Nr. 138321) ist die durch feine Stichlöcher das Austreten der im Fass sich ansammelnden Gase gestattende Gummischeibe so innerhalb einer Aushöhlung des Spundes angeordnet, dass sie sowohl bei innerem Ueberdruck eine Durchbiegung nach aussen, als auch bei äusserem Ueberdruck eine Durchbiegung nach innen erfahren kann, so dass sie nicht nur den überschüssigen Druck im Fass aufzuheben vermag, sondern auch ein Einströmen von Luft in das Fass bei einer in Folge Abzapfens eintretenden Luftverdünnung ermöglicht.

Zur Beschleunigung der Biergährung und der Reifung des Bieres empfahl Nathan in einem Vortrage beim Internationalen Congress für angewandte Chemie folgende Verfahren: 1. Das Bier soll während der Gährung, welche in geschlossenen Gefässen stattfindet, durch einen Rührer bewegt werden. Werden vollmundige Biere gewünscht, so wird das Rühren periodisch und weniger stark an-

gewendet, so dass die Vermehrung der Hefe eine wenig starke ist. Werden weniger vollschmeckende eiweissärmere Biere verlangt, so hat man es in der Hand, solche zu erzielen durch häufigeres oder gar beständiges Rühren. Je nachdem schwankt die Zeit der Vergährung des Bieres zwischen 8 und 6 Tagen. 2. Zur Beschleunigung der Reifung des Bieres ist die Gährung unter Vacuum von 1 bis 2 m Wassersäule zu empfehlen, die gewonnene Kohlensäure wird gereinigt, verflüssigt und dabei von der atmosphärischen Luft befreit, um später nach Fertigstellung des Bieres demselben wieder zugesetzt zu werden. Nachdem das vergohrene Bier von der Hefe getrennt worden ist, wird es mit Kohlensäure gewaschen, indem dieselbe durch die Flüssigkeit geblasen wird, bis das Bier seinen jungen Geruch vollständig verloren hat.

Sarcinakrankheit des Bieres. H. Claussen (C. Bakt. 1903, 561) fand in allen sarcinakranken Bieren Pediokokken, welche in pasteurisirtem Bier Krankheitserscheinungen hervorrufen. Es konnten zwei wohlgesonderte Arten, Ped. damnosus und Ped. perniciosus, unterschieden werden. Jener ruft meist unangenehmen Geruch und Geschmack, aber nur unbedeutenden Bodensatz ohne Trübung hervor und bewirkt in manchen Bieren überhaupt keine Schädigung. Perniciosus dagegen bewirkt neben der gleichen Veränderung von Geruch und Geschmack auch Trübung des Bieres. Sämmtliche isolirte Pediokokken wuchsen in sauren oder neutralen, nicht aber in alkalischen Nährlösungen.

Schaumhaltigkeit sucht F. Emslander (Z. Brauw. 1903, 685) dahin zu erklären, dass sich im Biere ungelöste Stoffe befinden, welche von der sie adhärirenden Kohlensäure in Schwebe gehalten werden. Dieselben sind aber mit dem Mikroskop und meist auch mit gekreuzten Nikols nicht feststellbar. Diese schwebenden Theilchen sind dann kleiner als eine halbe Lichtwelle und in Folge dessen unsichtbar. Trotz ihrer minimalen Grösse haben aber solche ultramikroskopische Theilchen ein ungeheures Adsorptionsvermögen, das dem Drucke direct und der Temperatur umgekehrt proportional ist. Wird daher der Druck vom Biere genommen oder die Temperatur desselben erhöht, so entweicht Kohlensäure. Das an den kleinen Theilchen hängende Gas dehnt sich aus, wodurch diese an die Oberfläche des Bieres gefördert werden und dort als Schaumstützen dienen.

Haltbarkeit niedrig vergohrener Biere. M. Rosenthal (Z. Bierbr. 1903, 496) meint, dass man ein 10grädiges Bier, welches nach der Hauptgährung von 10,3 S.-A. auf 4,5 S.-A. vergohr und beim Ausstosse noch 3,8 Proc. Ball. spindelt, also eine scheinbare Vergährung von 56 Proc. und eine Endvergährung von 63 Proc. hat, als niedrig vergohren bezeichnen kann gegenüber einem Biere, welches am Bottich von 10,3 S.-A. auf 3,4 S.-A., also 67 Proc. scheinbar vergohr und mit einer Saccharometeranzeige von 2,8, also mit einem Endvergährungsgrade von 72 Proc. zum Ausstosse gelangt. Das Gleiche gilt auch im Verhältnisse von schwereren, 12- bis 14proc. Bieren. Die hohe Vergährung hat ihre Berechtigung für stark eingebraute, aus niedrig ab-

gedarrten Mälzen hergestellte Biere, von denen noch eine besonders gute Haltbarkeit auf Flaschen verlangt wird und welche 2 bis 3 Wochen im Transportfass gefiltert, auf Export aushalten sollen, und können solche Biere mit einer Endvergährung von nahe 80 Proc. gewiss rund und milde schmecken, auch kann die Schaumhaltigkeit bei diesen Bieren, wenn sie sehr kalt lagern, also langsam nachgähren und sich so gut mit Kohlensäure binden können, eine gute sein, vollmundig jedoch werden sie nie schmecken, wenigstens was man in Böhmen und Bayern unter vollmundig versteht. Wenn ein 10gräd. Bier schon im Gährkeller 66 bis 68 Proc. seines Extractes vergährt und mit einem Endvergährungsgrade von 72 bis 75 Proc. zum Ausstosse gelangt, was soll da noch in einem so hochvergohrenen Biere sein, und sind die gemachten Erfahrungen nicht dazu angethan, für 10gräd. Biere der hohen Vergährung das Wort zu sprechen. — Jedenfalls ist der Einfluss der Hefe bedeutungsvoll und scheinen auch die Temperaturen während der Gährung von bestimmendem Einfluss auf die Haltbarkeit zu sein.

Sterilisirapparate von H. Gronwald (D. R. P. Nr. 128 973 und 128 814). — Pasteurisirapparat. Nach O. Fromme (D. R. P. Nr. 130 327) werden die Flaschen auf an endlosen Ketten hängenden Brettern durch den Dampfraum geführt.

Alte pasteurisirte Biere untersuchten R. Braun und G. Graf (Z. Brauw. 1903, 249). Die mikroskopische Untersuchung ergab nur in einer Probe von 1866 einzelne entwickelungsfähige Hefezellen. Die chemische Analyse ergab:

	Exportbier v. 1875, I	Exportbier v. 1875, II	Exportbier v. 1876, I	Exportbier v. 1876, II	Bockbier v. 1879
Scheinbarer Extract	1,0269=6,7	1,0271=6,75	1,0196=4,90	1,0196=4,90	1,0259=6,47
Wirklicher Extract	1,0355=8,8	1,0354=8,77	1,0278=6,92	1,0280=6,97	1,0355=8,80
Alkohol d. Destillation	4,70	4,55	4,68	4,71	5,35
Concentration d. St.	17,62	17,33	15,80	15,90	18,78
Wirkl. Vergährungsgrad	50,05	49,39	56,20	56,16	53,10
Scheinb. Vergährungsgrad	61,97	61,05	68,98	69,18	65,50
Säure als Milchsäure	0,1928	0,1752	0,1941	0,1765	—
Stickstoff	0,1040	0,0992	0,1098	0,1127	0,1367
Protenoide	0,6505	0,620	0,6862	0,7043	0,8543
Maltose	2,4103	2,4519	1,7795	1,5817	4,2354
Nichtmaltose	6,3892	6,3181	5,1405	5,3883	4,5146
M : NM	1 : 2,6507	1 : 2,5768	1 : 2,8887	1 : 3,4066	1 : 1,0534

Die Bestimmung der Ester:

	Bier 1875	Bier 1876	Bier 1876	Bier 1879	Bock 1879
Gesammtester	0,2095	0,2317	0,2507	0,2609	0,2794
Flüchtige Ester	0,0149	0,0171	0,0175	0,0171	0,0276
Nicht flüchtige Ester	0,192	0,1936	0,2303	0,2409	0,2472

Darnach scheint man wohl zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die besonders auffallenden geschmacklichen Veränderungen in der Bildung von Estern ihre Ursache haben. Da eine Methode zur Isolirung der einzelnen Ester bisher nicht ausgearbeitet ist, musste es genügen, in dem Gehalt an flüchtigen und nicht flüchtigen Estern einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung dieser alten Biere zu finden, dass diejenigen Biere, die den stärksten weinähnlichen Geruch haben, auch die höchsten Esterzahlen für flüchtige Ester aufweisen. Jedenfalls ist die Annahme, dass für alle Biere unter allen Umständen ein gesteigerter Gehalt an Gesammtsäure kennzeichnend sei, nicht zutreffend. Inwieweit der vermehrte Estergehalt auf die Lagerzeit und inwieweit auf Vorgänge beim Pasteurisiren zurückzuführen ist, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden.

Kohlensäure im Biere. Nach Hantke (Letters Brew. Milwaukee 1903, 264) ist die Schaumhaltigkeit von der gebundenen Kohlensäure abhängig; 4proc. Alkohol löst mehr Kohlensäure als Wasser. Dextrin und Albumose haben Einfluss auf die Bindung von Kohlensäure, und Albumose scheint eine 10fach grössere Lösungsfähigkeit zu besitzen als Dextrin. Alkohol, Dextrin und Albumose haben in gemeinschaftlicher Wirkung sehr hohe Lösungsfähigkeit und lösen zusammen mehr als jeder einzelne Bestandtheil in der gleichen Wassermenge. Die Temperatur trägt wesentlich zur Lösung der Kohlensäure bei, so dass man sicher sieht, dass die Bindung der Kohlensäure im Biere wesentlich von der Temperatur abhängig ist.

Kohlensäure im Bier ist nach O. Mohr (W. Brauer. 1903, 153) nur in einfacher Lösung vorhanden.

Die Herstellung der Löwener Biere wird von Verhelft (W. Brauer. 1903, 442) besprochen.

Kochende Gährung ist nach F. Schönfeld (W. Brauer. 1903, 301) eine Erscheinung, welche bei der Untergährung wenig oder gar nicht bekannt ist, dagegen bei der Obergährung des öfteren aufzutreten pflegt, hier aber auch nicht bei allen Biersorten, sondern gewöhnlich nur bei gewissen Arten, namentlich bei dem Berliner Weissbier vorkommt und sich darin äussert, dass in dem ersten Stadium der Gährung, in welchem sonst allgemein die Kräusenbildung stattfindet, eine Entstehung von Kräusen oder schaumiger Decke nicht zu bemerken ist, und dass, trotzdem die Gährtätigkeit der Hefe eine sehr intensive ist, die massenhaft emporsteigenden Kohlensäurebläschen an der Oberfläche keinen Schaum zusammenschieben, sondern in demselben Augenblick, in welchem sie aus dem gährenden Biere heraustreten, unter schwach zischendem Geräusch zerplatzen, so dass eine solche gährende Würze den Eindruck eines eben einsetzenden Kochvorganges macht. Das verwendete Weizenmalz gab an kaltes Wasser 26,7 Proc. Extract ab, während normales Malz nur 22,2 Extract gibt; das Malz war also überlöst bez. auf der Tenne zu warm geführt. Der zu weite Abbau des Malzes hat die Veranlassung für die kochende Erscheinung gegeben; es bestätigt sich damit

die allgemein in Weissbierbrauerei-Kreisen vertretene Ansicht, dass sich für das Berliner Weissbier nur ein möglichst kühl und möglichst kurz geführtes Weizenmalz eignet.

Englischer Porter Lekok hatte nach Schwarz (Farmazeft 1903, 1248) folgende Zusammensetzung:

Alkohol (Gew.-Proc.)	8,0
Maltose, Maltobiose und Amylum	0,540
Dextrin	2,420
Proteïnsubstanzen	0,831
Mineralische Substanzen	0,458
Schwefelsäure	0,051
Stickstoff	0,133
Phosphorsäure	0,138
Freie Kohlensäure	0,214
Glycerin	0,122
Milchsäure	0,334
Essigsäure	0,101
Würzenextract	23,78
Grad der Vergährung	61,0

Durch Dampfkochung erzeugtes Bier ist sehr empfindlich gegen Kälte, indem dasselbe bei kaltem Wetter schon auf dem Transport bez. bei dem Kunden, wo es kalt gelagert ist, leicht blind wird (W. Brauer. 1903, 72).

Eisengehalt des Bieres. J. Brand (Z. Brauw. 1903, 133) findet, dass der häufig vorkommende Gehalt des Bieres an Eisen in den wenigsten Fällen von einem Eisengehalt des Peches stammt, sondern meist auf eine Berührung des Bieres mit metallischem Eisen zurückzuführen ist.

Zur Herstellung eines alkoholfreien gehopften Malzgetränkes wird nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 142 893) heisse, gehopfte Bierwürze unter einem Druck von etwa 10 Atm. mit Kohlensäure imprägnirt, hierauf unter Aufrechterhaltung dieses Druckes gekühlt und nach einer gewissen Druckverminderung durch Filtration von den ausgeschiedenen Stoffen befreit. Die auf diese Weise erhaltene klare Bierwürze bringt man schliesslich unter einen Kohlensäuredruck von etwa 10 Atm. und hält sie unter diesem Druck bis zum Abfüllen auf Flaschen o. dgl.

Untersuchungsverfahren. Braugersten müssen auf Stickstoff untersucht werden, wie M. Delbrück (Z. Spirit. 1903, 325) hervorhebt.

Die Qualitätsbestimmung der Braugerste bespricht ausführlich F. Schwackhöfer (Z. Bierbr. 1903, 290).

Zur Wasserbestimmung in Malz, Trebern, Hopfen u. s. w. werden nach J. F. Hoffmann (Z. Spirit. 1903, 204) die Proben mit Terpentinöl erhitzt, dieses abdestillirt und das abgeschiedene Wasser gemessen.

Malzanalyse. Nach F. Schwackhöfer (Z. Bierbr. 1903, 329) haben die Vertreter der Stationen in Berlin, Hohenheim, München, Nürnberg, Weihenstephan, Wien und Zürich beschlossen, neben der

mechanischen Analyse und Wasserbestimmung nur die einfache Maischprobe mit den zugehörigen Beobachtungen vorzunehmen und für die Handelswerthbestimmungen als ausreichend anzuerkennen. Die Vorlage lautet wie folgt.

A. Probenahme.

Die zur Untersuchung dienende Malzprobe soll einer wirklichen Durchschnittsprobe entsprechen. Unter Berücksichtigung, dass aufgeschüttetes Malz in den verschiedenen Theilen des Haufens ungleiche Zusammensetzung hat, ist die ganze Malzpartie vorher gründlich um- und überzuschaufeln. Alsdann werden von verschiedenen Stellen möglichst viele gleiche Proben entnommen, gut gemischt und aus dieser Mischung die Untersuchungsprobe gezogen.

Ein Probestecher ist für die Probenahme sehr dienlich, weil er gestattet, aus verschiedenen Tiefen Proben zu holen. Bei in Silos lagerndem Malze ist es besonders wichtig, aus allen Tiefen die zur Herstellung der Durchschnittsprobe dienenden Antheile zu erhalten.

Von dem in Säcken lagernden Malze sind Stichproben aus mehreren Säcken und aus verschiedenen Tiefen des Sackinhaltes zur Probemischung zu entnehmen.

B. Grösse und Verpackung der Probe.

Die Menge des zur Analyse einzusendenden Malzes soll mindestens 500 g betragen. Die Verpackung muss eine weitere Veränderung des Malzes, besonders hinsichtlich des Wassergehaltes, ausschliessen. Glasflaschen (Bierflaschen) mit Korkstöpsel oder Patentverschluss, Pulvergläser mit eingeriebenem Stöpsel, Conservengläser oder auch gut schliessende Blechgefässe sind dazu geeignet. Steinkrüge, Cartons, Säcke oder Holzschachteln sind ausgeschlossen.

C. Nähere Angaben.

Es sollen zu einer jeden Malzprobe möglichst nähere Angaben gemacht werden über den Zweck der Einsendung; ferner a) über Gerstenprovenienz, b) Art des Mälzens, c) Darrung, d) Alter des Malzes, vom Abdarren gerechnet, e) Lagerung (Silo, Kasten, Säcke, Haufen).

D. Untersuchung.

I. *Mechanische Analyse.*

a) Hektolitergewicht. Dasselbe ist mit dem neuen Getreideprober (der von der deutschen Normal-Aichungscommission eingeführten Getreidewage) festzustellen, vorläufig ohne Correctur.

b) Das Tausendkörnergewicht ist mindestens 2mal mit je 500 Körnern zu ermitteln. Das erhaltene Gewicht ist auf Malztrockensubstanz zu berechnen.

c) Grösse der Körner. Dieselbe ist mittels der Vogel'schen Sortirsiebvorrichtung festzustellen, welche zweckmässig mit einem Schüttelapparat betrieben wird und aus drei Sieben von 2,8, 2,5 und 2,2 mm Schlitzweite besteht. Es sind 100 g Malz (lufttrocken) auf das Sieb zu bringen und durch 5 Minuten in Schüttelbewegung zu erhalten.

d) Beschaffenheit des Mehlkörpers durch die Schnittprobe mittels Farinatom (von Printz, Heindorf, Grohbecker), auszuführen mit mindestens 200 Körnern. Es wird in Procenten angegeben der Gehalt an mürben, harten, halb- und ganz glasigen, weissen, gelben und braunen Körnern.

e) Die Blattkeimentwickelung ist mindestens an 200 Körnern festzustellen. Es werden in Procenten angegeben:

1. Blattkeim unter $^1/_2$ Kornlänge,
2. „ von $^1/_2$ „
3. „ „ $^2/_3$ „
4. „ „ $^3/_4$ „
5. „ „ $^1/_1$ „
6. „ über $^1/_1$ „

f) Die Prüfung auf Reinheit des Malzes erstreckt sich auf verletzte Körner, Schimmel, Unkraut, sonstige Verunreinigungen, sowie auf den Geruch.

II. *Chemische Untersuchung.*

a) Wassergehalt.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes im lufttrockenen Malze werden etwa 5 g Malz zerkleinert in einem Wägegläschen sofort gewogen und im gut ventilirten Trockenschrank bei einer Temperatur von 105° oder in einem Vacuumapparat getrocknet. Die Trocknungsdauer darf 4 Stunden nicht überschreiten. Wägegläschen mit eingeriebenem Stöpsel sollen bei etwa 5 bis 6 cm Höhe einen Durchmesser von 3,5 cm besitzen.

b) Extractausbeute.

Dieselbe kann bestimmt werden im Feinmehl oder im Grobschrot.

a) Feinmehl, d. i. ein Mahlgut, welches nach einmaligem Durchgang des Malzes durch die Mühle 85 Proc. auf dem Vogel'schen Sortirsiebe bei 5 Minuten langem Schütteln (340 bis 360 Touren die Minute) liefert. Zum Maischversuch werden etwa 51 g Malz gemahlen und davon genau 50 g im Maischbecher abgewogen.

b) Grobschrot wird hergestellt auf der Seckmühle bei Einstellung 25°. Zum Maischversuch werden 50 g Malz quantitativ geschrotet.

Extractgewinnung.

50 g Malzmehl, bez. Schrot werden mit 200 cc Wasser von 45° eingemaischt und im Wasserbade bei dieser Temperatur genau ½ Stunde gehalten, sodann wird in weiteren 25 Minuten auf 70° erwärmt, und zwar derart, dass die Temperatursteigerung gleichmässig in 1 Minute um 1 Grad erfolgt. Bei 70° wird 1 Stunde verweilt.

Zum Maischen bedient man sich zweckmässig eines mechanischen Rührwerks. Zu schnelles und ungleichmässiges Rühren ist zu vermeiden.

Die Zeit, wann die Maische 70° erreicht hat, wird notirt und dann von da an bis zum Verschwinden der Jodreaction die Verzuckerungszeit gerechnet. 10 Minuten nach Erreichung der Maischtemperatur von 70° wird die erste Prüfung mit Jodlösung vorgenommen und dann weiter von 5 zu 5 Minuten. Man bringt zu diesem Zwecke mittels eines Glasstabes einen Tropfen Maische auf eine Gipslamelle oder weisse Porzellanplatte und setzt Jodlösung zu.

Die Jodlösung wird bereitet durch Auflösen von 1,275 g Jod und 4 g Jodkalium in einem Liter Wasser.

Die Verzuckerung ist als beendigt anzusehen, wenn kein Farbenumschlag mehr bemerkbar ist. Die Verzuckerungszeit wird in Intervallen von 5 zu 5 Minuten angegeben. Der Geruch der Maische ist zu beachten.

Nach Beendigung des Maischens wird der Becher aus dem Wasserbad genommen, die Maische mit 200 cc kaltem Wasser vermischt und rasch auf etwa 17° gekühlt. Die gekühlte Maische wird alsdann auf der Wage durch Zusatz von Wasser auf das Gewicht von 450 g gebracht.

Die gewogene und gründlich durchgerührte Maische wird nunmehr auf ein zur Aufnahme der ganzen Maische genügend grosses, nicht befeuchtetes Faltenfilter gegossen und in eine trockene Flasche bei bedecktem Trichter filtrirt. Sobald 100 cc Würze abgelaufen sind, werden diese zurückgegossen; dann lässt man die Würze ganz ablaufen.

Die Würze kann glänzend, klar, opalisirend, schwach oder stark getrübt, rasch oder langsam ablaufen. Die gewonnene Würze dient zur Ermittelung des Extractes und eventuell der näheren Extractbestandtheile.

c) Extractbestimmung.

Die Dichte der Würze wird bei genau 14° R. = 17.5° mit enghalsigem Pyknometer bestimmt und aus der Balling'schen Tabelle der Extractgehalt entnommen. Der Wasserwerth der Pyknometer ist von Zeit zu Zeit festzustellen.

Die Extractausbeute ist sowohl auf das lufttrockene Malz unter Zugrundelegung des ad IIa gefundenen Wassergehaltes, als auch auf Malztrockensubstanz zu berechnen. Im Untersuchungsberichte werden beide Werthe auf $^1/_{10}$ Proc. abgerundet und ausdrücklich angegeben, ob sich die Ausbeute auf Feinmehl oder auf Grobschrot bezieht.

d) Farbe der Würze.

Als Ausgangspunkt für die Farbebestimmung dient $\frac{n}{10}$ Jodlösung (12,7 g Jod, 40 g Jodkali im Liter).

Die Farbentiefe wird ausgedrückt in Cubikcentimeter dieser Lösung, welche erforderlich sind, um 100 cc Wasser auf die Farbentiefe obiger Würze zu bringen. Eine Umrechnung auf 10grädige Würze oder Extract findet nicht statt. Ein zweckmässiger Ersatz für Jodlösung ist eine auf die Jodlösung gestellte künstliche Farbstofflösung.

e) Bestimmung des Zuckergehaltes wird nur auf Verlangen ausgeführt.

Die Zuckerbestimmung in der Würze ist gewichtsanalytisch auszuführen mit der im Verhältniss von 25 cc auf 250 cc verdünnten und gut gemischten Würze. 50 cc Fehling'sche Lösung werden in eine Porzellancasserole gebracht (13 cm lichte Weite, etwa 350 cc Fassungsraum, mit Deckel), zum wallenden Kochen erhitzt. In diesem Momente werden 25 cc Würze zufliessen gelassen und genau 4 Minuten lang gekocht. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird rasch in einem ausgeglühten tarirten Glasröhrchen mit Asbestpfropfen abgesaugt, mit heissem Wasser, sodann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wird unter Durchstreichen von Luft, zur Zerstörung der im Niederschlag vorhandenen organischen Theilchen, vorerst schwach geglüht und erst dann im Wasserstoffstrom reducirt. Das gewonnene, durch Wägen festgestellte Kupfer wird unter Zugrundelegung von Wein's Tabelle auf Maltose berechnet und als Rohmaltose im Extract angegeben.

Das Verhältniss von Zucker zu Nichtzucker ergibt sich durch Rechnung aus dem Gesammtextract, wenn die gefundene Rohmaltose gleich 1 gesetzt wird.

Eine detaillirte Untersuchung wird nur auf besonderen Antrag ausgeführt.

Diese Bestimmungen treten mit 1. September 1903 in Kraft. — Die Vorlage wurde vom Internationalen Congress angenommen.

Vorschläge zur Ausführung der Handelsmalzanalyse macht E. Prior (B. Brauer. 1903, 107).

Die Bedeutung von Grobschrot und Feinmehl in der Malzanalyse prüfte G. Bode (W. Brauer. 1903, 381). Betrachtet man den in der Analyse im Feinmehl gefundenen Extract als den denkbar höchsten, der aus einem Malze zu erhalten ist, so ist damit nur das Ziel gegeben, das als höchste Ausbeute erstrebt werden kann. Die Praxis aber, die noch mit wenig Ausnahmen Grobschrot verarbeitet, kann jenes Ziel nicht erreichen. Sie wird selbst bei bestgelösten Malzen um einiges hinter der im Laboratorium bei Verarbeitung von Feinmehl erhaltenen Extractausbeute zurückbleiben. Das gegebene ist also die Analyse in Grobschrot. Sie sagt dem Brauer, wie viel Extract er im Sudhause von seinem Malze zu erwarten hat. Diese Analyse aber gibt noch kein Bild von der Qualität eines Malzes. Wohl lässt die Beschaffenheit des Mehlkörpers, zusammen mit dem Wassergehalt betrachtet, einen Einblick in die Güte eines Malzes thun. Gewissermaassen einen Beweis für die mehr

oder weniger guten Eigenschaften eines Malzes ergibt aber erst die Analyse in Grobschrot sowohl, als in Feinmehl, und aus der Differenz zwischen beiden Extractausbeuten erhält man sofort einen zahlenmässigen Beleg für die Qualität. Die Differenz ist abhängig von der mehr oder weniger guten Auflösung und der Höhe des Wassergehaltes.

Farbbestimmung vom Malz und Würze bespricht H. Hanow (W. Brauer. 1903, 499). Nach den Vereinbarungen S. 387 soll die Farbentiefe ausgedrückt werden in cc dieser Lösung, welche erforderlich sind 100 cc Wasser auf die Farbentiefe der zu untersuchenden Würze zu bringen. Eine Umrechnung auf eine 10proc. Würze oder auf 100 g Extract (der frühere Farbentypus) findet nicht statt. Da aber die Würzen je nach Wassergehalt und Extractgehalt der Malze ziemlich schwankende Saccharometergrade zeigen, etwa von 7,5 bis 8,8° B., ist ein Vergleich der Farbentiefe der Malze unter einander ohne Weiteres ungenau. Erst nach Umrechnung auf gleich concentrirte Würzen sind die Farben mit einander vergleichbar.

Zur Bestimmung des Zuckers im Malz kocht man nach E. D. Mason (Z. Brauw. 1903, 457) 20 g des fein geschrotenen Malzes $^1/_2$ Stunde lang mit so viel 90proc. Alkohol, dass er eine Schicht oberhalb des Malzes bildet, in einem geräumigen Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt. Nach Verlauf dieser Zeit nimmt man das Uhrglas weg und lässt den Alkohol vollständig verdampfen (zuletzt unter Umrühren, um Spritzen zu vermeiden). Schliesslich wird das Malzschrot $^1/_2$ Stunde im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Das trockene Malzschrot, worin die Diastase vollkommen vernichtet ist, wird in ein Messkölbchen von 250 cc Inhalt gebracht und mit 150 cc Wasser $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt. Unter Zusatz von ein wenig gefälltem Thonerdehydrat füllt man das Kölbchen mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut und filtrirt. — In 25 cc des klaren Filtrats wird der reducirende Zucker als Dextrose bestimmt (60 cc Fehling'scher Lösung, 60 cc Wasser, Kochdauer 2 Minuten). Die in den ganzen 250 cc vorhandene Menge wird durch Multiplikation mit dem Factor 9,44 gefunden und daraus auf 100 g Malz berechnet. Hiervon muss die unvergährbare reducirende Substanz in Abzug gebracht werden. Diese wird nach ihrer Reduction als Dextrose bestimmt und nach deren Abzug von der oben gefundenen Menge stellt der Rest die Menge des fertig gebildeten reducirenden Zuckers im Malze dar. — 75 cc des Filtrats werden in einem Messkölbchen von 100 cc Inhalt mit 4 cc halbnormaler Salzsäure in einem kochenden Wasserbad eine Stunde lang invertirt, dann abgekühlt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Reduction dieser Lösung bestimmt man auch als Dextrose und berechnet auf 100 g Malz. Davon kommt die oben vor der Inversion gefundene uncorrigirte Dextrosemenge in Abzug, und der Rest, durch den Factor 0,95 multiplicirt, stellt die im Malze enthaltene Saccharose dar. — 75 cc des Filtrats werden bis auf etwa 15 cc eingedampft und mit $^1/_2$ g Hefe 42 Stunden bei 28° der

Gährung überlassen. Die vergohrene Lösung wird dann auf 50 cc gebracht, filtrirt, die Reduction als Dextrose bestimmt und auf 100 g Malz berechnet. Diese Menge wird von der vor der Inversion gefundenen Menge abgezogen:

Malzsorte	Reducirender Zucker als Dextrose Proc.	Saccharose Proc.	Unvergährbare reducirte Substanz als Dextrose Proc.
Helles Münchener Malz	1,58	5,96	0,34
" " "	1,36	6,00	0,48
" " "	1,51	6,18	0,47
Dunkles Münchener Malz . . .	1,52	5,17	0,37
" " " . . .	1,40	6,10	0,28
" " " . . .	1,57	6,47	0,70
Englisches Malz } für „Mild Ale“	2,21	6,60	1,09
" " (aus chil. Gerste) } für „Mild Ale“	2,11	5,37	0,79
Engl. Malz für „Pale Ale“ . . .	1,68	6,53	0,54
" " " „India Pale Ale“ .	2,32	7,41	0,90
" " " „Strong Ale“ . .	1,93	5,73	0,74
Luftmalz	1,85	6,98	0,59

Die Vorgänge beim Darren erläutern folgende Analysen:

Malzsorte	Reducirender Zucker als Dextrose Proc.	Saccharose Proc.	Unvergährbarer reducir. Rückstand als Dextrose Proc.
Grünmalz	3,00	4,08	0,23
Luftmalz	1,12	5,77	0,49
Darrmalz (mit 44 Proc. Wasser auf die Darre gebracht) . . .	1,65	5,45	0,53
Darrmalz (mit 10,6 Proc. Wasser auf die Darre gebracht) . . .	1,18	5,42	0,50

Malzanalysen, geordnet nach dem Stickstoffgehalte bringt H. Hanow (W. Brauer. 1903, 427): siehe Tabelle S. 390.

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die eiweissärmsten Malze meistens die extractreichsten sind. Soweit sich bis jetzt aus der Zusammenstellung der Malzanalysen mit Eiweissbestimmung ersehen lässt, wird eine alleinige Eiweissbestimmung im Malz noch keine Aufklärung über seine Güte oder Mangelhaftigkeit gewähren. Nur in Verbindung mit den anderen Untersuchungen wird die Eiweissbestimmung mit zur Erkennung des Werthes eines Malzes beitragen.

Ganz-glasige Körner	Halb-glasige Körner	Wasser-gehalt	In der Trockensubstanz				Qualität
			Extract nach Balling mit		Gesammt-Stickstoff	Gesammt Eiweiss	
Proc.	Proc.		Schrot	Feinmehl	Proc.	Proc.	
3	6	8,49	76,4	77,4	1,14	7,13	befriedigend
3	4	5,33	76,5	77,5	1,45	9,09	"
1	7	4,75	75,9	77,2	1,46	9,13	"
3	7	6,48	76,5	77,5	1,48	9,24	"
1	1	3,97	78,5	78,7	1,48	9,25	fein
1	1	4,98	78,2	78,8	1,51	9,44	gut
1	2	4,66	77,9	78,5	1,53	9,57	"
4	2	5,73	77,6	78,9	1,59	9,94	befriedigend
4	4	5,68	76,4	77,2	1,62	10,14	"
1	2	5,70	75,7	76,7	1,66	10,38	gut
2	5	4,43	75,1	77,3	1,67	10,44	befriedigend
2	5	6,31	75,8	76,6	1,69	10,56	"
2	4	4,06	76,6	77,5	1,73	10,81	"
1	2	4,08	75,8	76,6	1,76	11,01	gut
4	3	6,68	75,6	76,7	1,79	11,19	befriedigend
5	5	4,15	74,4	75,2	1,87	11,69	"
4	12	5,04	71,4	73,0	2,28	14,25	mässig

Extractbestimmung im Biere. Nach E. Ackermann und O. v. Spindler (Z. Brauw. 1903, 441) ist die Uebereinstimmung zwischen den nach der Tabarié'schen Formel und den durch Entgeisten des Bieres erhaltenen spec. Gew.-Zahlen derart, dass erstere ebenso gut oder vielmehr noch besser als letztere zur Berechnung des Extractes heranzuziehen sind. — Die Einführung der directen Extractmethode für Bier ist um so mehr angezeigt, als: a) zur Darstellung der Asche sowieso Bier eingedampft werden muss und somit diese Methode keinen wesentlichen Mehraufwand an Arbeit und Zeit bedingt; b) die Resultate, die bei pünktlicher Einhaltung unserer Vorschriften erhalten werden, so genau sind, dass dieselben eine genügende Controle für $S-S_1$ darstellen und somit das Entgeisten des Bieres und Bestimmen des spec. Gewichts des letzteren überflüssig werden und damit zeitraubende Operationen wegfallen, ohne dass dadurch in irgend welcher Weise die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigt wird. — Fernere Versuche ergeben, dass die Anwendung des Refractometers und speciell des Eintauchrefractometers in der Bieranalyse zur Bestimmung und Controle des Extractes ein werthvolles Hilfsmittel bildet; dass ferner die Differenz zwischen den directen und den durch Rechnung erhaltenen Zahlen $(J-J_1)$ zu Ungunsten der ersteren ebenfalls für die Ungenauigkeit der aus dem direct eingedampften und wieder aufgefüllten Biere erhaltenen Resultate und damit für die Unterdrückung dieser letzteren Methode spricht. In Anbetracht der Thatsache, dass etwa 35 cc Flüssigkeit genügen, also ein derartiges Alkoholdestillat in $^1/_4$ Stunde hergestellt werden kann, ist die

refractometrische Methode nicht nur durch die Genauigkeit der Resultate, sondern auch durch die Schnelligkeit ihrer Ausführung empfehlenswerth.

Zur Bestimmung der Extractausbeute ist nach J. Dworsky (Z. Bierbr. 1903, 442) die Balling'sche Tafel nicht zu empfehlen.

Die biologische Betriebscontrole von Würze und Bottichbier bespricht M. Wahl (W. Brauer. 1903, 523).

Der Alkoholgehalt der russischen Biere schwankt nach Nikitinski (Riga Indzg. 28, 321) zwischen 0,5 bis 8 Vol.-Proc. Die gewöhnlichen Sorten haben 3 bis 6 Vol.-Proc. Alkohol und 3 bis 8 Proc. Extract und werden aus Würzen von 10 bis 14° Bé. erzeugt. Die Petersburger und Moskauer Biere haben 3,08 bis 3,95 bez. 3,93 Vol.-Proc. Alkohol, schwerere, aber wenig gangbare Sorten 4,20 bis 7,15 Vol.-Proc. — Alte abgelagerte Mete, aus Honig, werden selten und nur in den nordwestlichen Gouvernements und dem Weichselgebiete hergestellt und sind theuer. Das Product einer Fabrik hatte 8,95 Vol.-Proc. Alkohol und 18,75 Proc. Extract, doch sind auch Analysen mit 8,1 bis 12 Vol.-Proc. Alkohol und 10,38 bis 48,72 Proc. Extract bekannt geworden. In billigeren Sorten fand Stepanow 0,0 bis 1,18 Vol.-Proc. Alkohol und 7,6 bis 14,6 Proc. Extract. — Der Alkoholgehalt des russischen Quass beträgt nach verschiedenen Analysen von Spuren bis 4,71 Vol.-Proc.

Statistik.

Bierbrauerei im deutschen Brausteuergebiete vom 1. April 1902 bis 31. März 1903. (Vgl. J. 1902, 444.) Im Brausteuergebiet ist bei der Biererzeugung nach langjähriger ununterbrochener Zunahme zum ersten Mal ein erheblicher Rückgang eingetreten, sie ist um 2,8 Mill. hl (6,2 Proc.) hinter der vorjährigen Erzeugung zurückgeblieben (J. 1902, 446). Verhältnissmässig am stärksten war die Abnahme der Erzeugung von obergährigem Bier; sie betrug 11,7 Proc. gegen 5,2 Proc. beim untergährigen Bier. Es entfielen von 100 hl der gewonnenen Biermenge 15 hl auf obergähriges und 85 hl auf untergähriges Bier, während im J. 1883 das Verhältniss der beiden Biere 35 zu 65 war. Etwas erheblicher war der Rückgang bei der Menge der verwendeten Braustoffe (6,4 Proc.), und zwar bei Getreide 6,36 Proc. und bei Malzersatzstoffen 10,1 Proc.

Auch die Aus- und Einfuhr von Bier, und zwar die Einfuhr sowohl aus den der Brausteuergemeinschaft nicht angehörigen deutschen Staaten als auch aus dem Zollausland hat nachgelassen. Hieraus ergibt sich eine Abnahme des Bierverbrauchs. Der gesammte Verbrauch im Gebiete der Brausteuergemeinschaft war im J. 1902 geringer als im J. 1898 (44 192 000 hl gegen 44 459 000 hl), während der Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung sogar niedriger war als im J. 1895 (96,7 gegen 97,1 *l*). Der Rückgang auf den Kopf der Bevölkerung beträgt im J. 1902 gegen 1901 7,7 Proc. und gegen 1900, das den höchsten Verbrauch aufzuweisen hatte, sogar 8,8 Proc.

Als Folge dieses Rückgangs ergibt sich eine Abnahme an Brausteuer, Uebergangsabgabe und Eingangszoll. Der Gesammtertrag der Bierabgaben war im J. 1902 niedriger als im J. 1899 (38 007 973 Mk. gegen 39 009 353 Mk.), während der Ertrag auf den Kopf der Bevölkerung sogar geringer war als im J. 1895 (83,1 gegen 84,7 Pfg.).

Bayern lieferte im J. 1901 17635623 hl Bier, im J. 1902 nur 17174694 hl.

Dänemarks Biererzeugung:

1897	45 Brauereien	710392 Tonnen à 131,39 *l* Bier	
1898	43 „	729708 „	
1899	42 „	774195 „	
1900	45 „	756833 „	
1901	43 „	796672 „	

Zur Erzeugung von steuerpflichtigem Bier wurden im J. 1901 an Rohstoffen (in Pfunden zu 500 g) verwendet:

4992226 Pfd. Mais,
451177 „ Reis,
40416906 „ anderes Getreide,
65983 „ Zucker.

Zur Erzeugung von steuerfreiem Bier wurden im Betriebsjahre 1900/1901 dagegen nur verwendet:

3990269 Pfd. Mais,
8970 „ Reis,
30745372 „ anderes Getreide,
266630 „ Zucker.

Oesterreich. In den einzelnen im Reichsrathe vertretenen Königreichen und Ländern erreichte die Biererzeugung folgende Mengen in hl:

	1901/02	1900/01	1899/1900
Böhmen	9157777	9473196	9228362
Nieder-Oesterreich	3589373	3693697	3744403
Mähren	1995504	2110668	2046630
Galizien	1117319	1144092	1152115
Ober-Oesterreich	1088071	1017135	1139403
Steiermark	918316	894076	937816
Tirol und Vorarlberg	436098	419020	426682
Schlesien	430995	466005	418183
Salzburg	396943	415660	447489
Kärnten	234619	213621	221504
Bukowina	122127	130597	126122
Küstenland	77830	65490	66140
Krain	62745	61039	67890
Zusammen	19627717	20104296	20022739

Grossbritannien lieferte (Barrels à 163,5 *l*) Bier:

	1901/02	1902/03
England	31810877	32079032
Schottland	2260759	2164128
Irland	2815624	2910818
Zusammen	36887260	37153978

Die Hopfenernte Deutschlands betrug im J. 1901 11405 t, im J. 1902 aber 21012 t.

Spiritus.

Henzedämpfer mit Einrichtung zur Vermeidung des Zusammenklebens des Dämpfgutes, insbesondere erfrorener Kartoffeln. Nach K. Marienhagen (D. R. P. Nr. 144 837) sind in dem Dämpfer eine oder mehrere Reihen von an, einer Stange oder Kette *c* über einander aufgehängten, durchlöcherten Glocken *d* (Fig. 44) angeordnet. Beim Dämpfen insbesondere von erfrorenen und aufgethauten oder von angefaulten Kartoffeln wird dadurch das sonst leicht eintretende Zusammenkleben der Masse verhindert, indem an der Stelle, wo sich die Glockenreihe befindet, ein Hohlraum verbleibt, von dem aus der Dampf sich leicht in der Masse vertheilt.

Fig. 44.

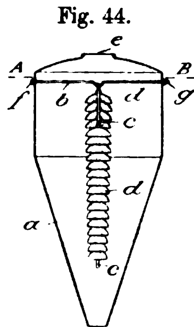
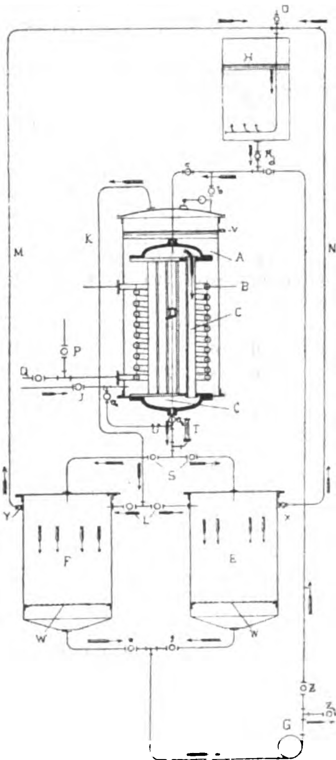


Fig. 45.



Wärme- und Kühleinrichtung für Maischbottiche. Nach G. Ullrich (D. R. P. Nr. 136 673) dienen die Schaufeln der Rührarme als Abstreicher für die Heiz- und Kühlrohre. Sie sind unten schräg ausgesperrt und mittels in schräger Richtung befindlicher Gelenkbänder an Armen aufgehängt, so dass sie federnd gegen die Rohre gedrückt werden, gleichzeitig aber auch in Folge der Abschrägung und der schrägen Stellung der Gelenkbänder das Bestreben haben, die Bottichwand zu bestreichen.

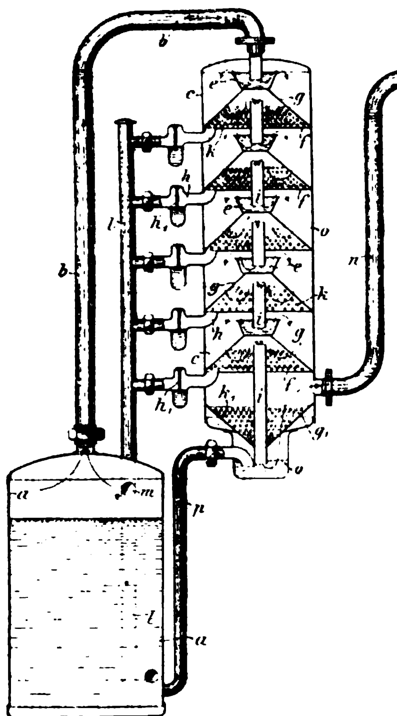
Maischeentschaler mit stufenförmig an einander gereihten, cylindrisch oder conisch gestalteten Presszellen von A. Zeumer (D. R. P. Nr. 135 825).

Wärmeaustauschvorrichtung für Sudwerke. Nach J. L. Seyboth (D. R. P. Nr. 144 833) ist innerhalb des Wärmeaustauschbehälters *A* (Fig. 45) ein Würzewärmer *D* mit einer ihn umgebenden Dampfschlange *B* angeordnet. Beide Behälter *A* und *D* sind mit dem Gefäss *H*, das zur Aufnahme des Brauwassers und des Nach-

gusses bestimmt ist, und mit den Maischgefässen *F* und *E*, welche abwechselnd benutzt werden, verbunden. Die Maischgefässe *F* und *E* stehen durch Leitungen *M* und *N* mit Gefäss *H* in Verbindung, so dass die mit dem Dampf entweichenden Aromastoffe in *H* zurückgehalten werden. Beim Maischen wird das Maischwasser bez. die Würze so lange mittels der Pumpe *G* aus den Maischgefässen *F* bez. *E* abgesaugt und durch den Würzewärmer *D* in die Maischgefässe zurückbefördert, bis die gewünschte Verzuckerungstemperatur erreicht ist. In derselben Weise bewirkt man beim Abläutern die Circulation des Anschwingwassers.

Rectificationssäule. Nach J. Bernheimer (D. R. P. Nr. 140 824) gelangen die aus dem Lutter sich bildenden Dämpfe (der sog. Geist) nicht in die unmittelbar über der Lutterblase befindliche Colonne, sondern werden von oben her in diese Colonne geführt, die mit Zwischenböden ausgerüstet ist, welche eine ausgiebige Trennung von Lutterflüssigkeit und Dämpfen bewirken. Diese Böden stehen so mit einander in Verbindung, dass die Dämpfe nur durch diese Verbindungen hindurch sich weiter bewegen, die mitgeführte Flüssigkeit über jedem einzelnen Boden aber abgefangen und abgeleitet wird, ohne dass die Dämpfe auf diesem Wege mit austreten können. — Nach den Patentansprüchen ist die Vorrichtung gekennzeichnet durch eine Anzahl mittels je eines gewölbten oder conischen gelochten Bodens *g* (Fig. 46) und einer vollen Scheibe *f* begrenzter und mit einander verbundener Räume, so dass der Boden *g* ein Prellbecken *e* trägt, die Scheibe *f* aber von einem in ein Prellbecken mündenden Rohr *i* durchbrochen und mit einem Flüssigkeitsverschluss *h* verbunden ist. Bei einer Ausführungsform der Säule liegt der höchste Lochkreis am Boden *g* in einem solchen Abstand von dem Boden *f*, dass er sich tiefer befindet als die Mündung der in den Boden *f* ragenden, die einzelnen Kammern verbindenden Stutzen *i*, um zu verhindern, dass Flüssigkeit direct in letztere gelangen kann.

Fig. 46.



Dephlegmator. Nach E. Leinhaas (D. R. P. Nr. 128 971) ist der mit einem Kranz stehender Rohre *c* (Fig. 47) versehene Doppel-

mantel *a*, *b* mit dem durch das Kochsystem *l* hindurch geführten Mittelrohre *e* durch die Rohre *d* und unten in freier Verbindung. Das Kochsystem *l* besteht aus Doppelböden mit Ueberlaufstutzen. Die Alkoholdämpfe aus dem Destillirapparat steigen zunächst durch das Mittelrohr *e* aufwärts, gelangen durch die Rohre *d* in den durch den Doppelmantel *a*, *b* gebildeten Ringraum, in welchem sie an den Rohren *c* nach unten geführt werden, um hiernach in das Kochsystem *l* unten einzutreten und in letzterem in der Pfeilrichtung allmählich wieder nach oben zu steigen. Die bei *k* eintretende Maische steigt in den Röhren *c* nach oben, ist also im Gegenstrom zu den Alkoholdämpfen, wobei sie durch die heissen Dämpfe vorgewärmt wird. Die Alkoholdämpfe erfahren auf ihrem Wege eine doppelte Dephlegmation, und zwar zunächst an den Rohren *c* und dann in dem Kochsystem *l*, in welchem sie gezwungen sind, die auf zwei verschiedenen Böden, einem inneren kleineren und einem äusseren grösseren, stehende Lutterschicht zu durchdringen.

Fig. 47.

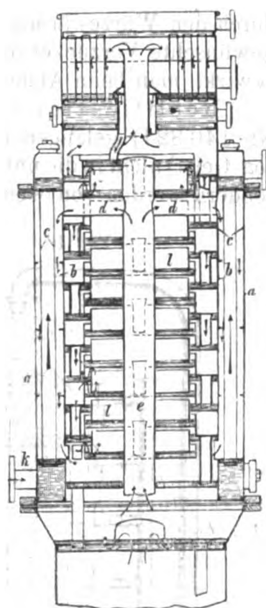
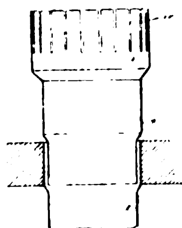


Fig. 48.

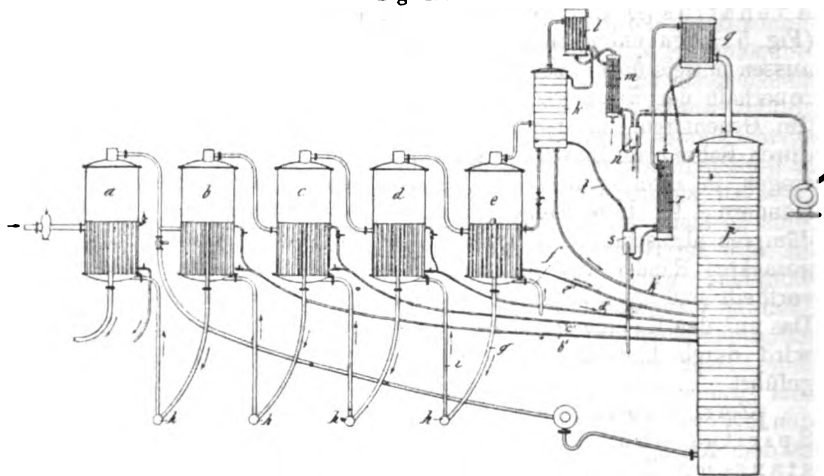


B e r i e s e l u n g s d e p h l e g m a t o r. Nach F. P a m p e (D. R. P. Nr. 141 418) tragen die von den Dämpfen der zu dephlegmirenden Flüssigkeit umspülten Berieselungsrohre *8* (Fig. 48) Einsteckröhrchen *q*, die am oberen Rande mit Einschnitten *10* versehen sind. Das zur Innenberieselung der Rohre *8* dienende Wasser wird durch die Einschnitte *10* fein vertheilt auf die innere Fläche der Rohre *8* geführt.

D i e A p p a r a t c o m b i n a t i o n z u r c o n t i n u i r l i c h e n D e s t i l l a t i o n u n d R e c t i f i c a t i o n a l k o h o l i s c h e r F l ü s s i g k e i t e n mit mehrfacher Wirkung unter erniedrigtem Druck von J. S a v a r y (D. R. P. Nr. 141 722) besteht aus einer Anzahl mittels Rohre verbundener Behälter *a*, *b*, *c*, *d*, *e* (Fig. 49 S. 396), von denen der Behälter *e* unter Zwischenschaltung der zum Abscheiden des Vorlaufs dienenden Vorrichtungen *k*, *l*, *m*, *n* an eine Luftpumpe *o* angeschlossen ist, während die kleine Colonne *k* und die Behälter *a*, *b*, *c*, *d*, *e* durch Röhren k^1 bez. b^1, c^1, d^1, e^1 mit dem Rectificator *p* verbunden sind. Die alkoholische Flüssigkeit tritt bei *f* in den Behälter *e* ein und wird im Gegenstrom zum Dampf der Reihe nach durch die Röhrenbündel der Behälter

a, *b*, *c*, *d*, *e* unter Vermittelung der Pumpen *h* hindurchgeführt. Der erste Behälter *a* wird mittels Wasserdampfes, die übrigen Behälter *b*, *c*, *d*, *e* aber werden durch den von einem Behälter in den nächst-

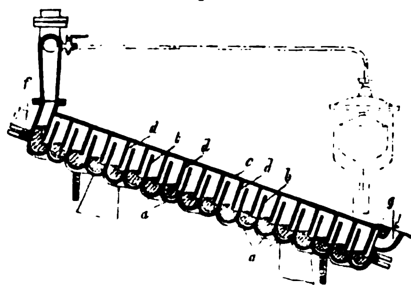
Fig. 49.



folgenden übersteigenden alkoholischen Dampf beheizt. Die Rückläufe der Behälter *b*, *c*, *d*, *e* bez. der Colonne *k* fliessen durch die Rohre b^1, c^1, d^1, e^1 bez. k^1 nach der Rectificircolonne *p*, während die Alkoholdämpfe aus *e* durch die Colonne *k*, den Condensator *l* und den Kühler *m* ziehen, wobei der Vorlauf abgeschieden wird.

Die geneigt liegende Destillationssäule für Dünn- und Dickmaischen von E. Guillaume (D. R. P. Nr. 130976) hat einen Boden, der aus einer Anzahl von Rinnen *a* (Fig. 50) mit Scheidewänden *b* und einem Deckel *c* mit Wänden *d* besteht, welche in die in den Rinnen *a* von einem Ende der Säule zum anderen circulirende Maische eintauchen. Das Gefälle der Rinnen ist sowohl in der Querrichtung der Säule, als an den Stellen, wo diese Rinnen in einander übergehen, so gewählt, dass alle Rinnen von der Stelle des Eintrittes der Maische in die Säule bis zum Austritt der Maische aus der Säule ein gleichmässiges und continuirliches Gefälle bilden. Die Scheidewände *b*, welche zum Zurückhalten der vom Dampfe mitgerissenen Maischetheilchen dienen, erstrecken sich voll über die ganze

Fig. 50.



Breite der Säule und weisen nur seitlich im unteren Theile eine Oeffnung auf, durch welche die Maische von einer Rinne in die folgende treten kann. Die Maische tritt in die Säule durch Rohr *f* und der Dampf an der entgegengesetzten Seite bei *g* ein.

Dephlegmator für Spiritusdämpfe. Nach Gebr. Avenarius (D. R. P. Nr. 142 121) werden die durch die Kammern *b* (Fig. 51) von unten nach oben streichenden Dämpfe von aussen mittels über diese Kammern geleiteten Wassers und innerhalb der Kammern durch Maische gekühlt, welche (im Gegenstrom zu den Dämpfen) von oben nach unten durch Rohre *a* im Zickzackwege strömt. Die Maischrohre *a* tragen in ihrer ganzen Länge Rinnen mit ausgezackten Rändern. In diese Rinnen fliesst das aus den Spiritusdämpfen abgeschiedene Phlegma, läuft dort über die ausgezackten Ränder und wird auf diese Weise gleichmässig vertheilt und von den aufsteigenden Dämpfen durchkreuzt. Das auf den Kammern *b* aussen herabrieselnde Kühlwasser wird durch Leitungsrinnen *d* von Kammer zu Kammer geführt.

Fig. 51.



Zur Gewinnung von wasserfreiem Alkohol aus Spiritus ohne Anwendung wasserentziehender Substanzen will S. Young (D. R. P. Nr. 142 502) den wasserhaltigen Spiritus mit einer geeigneten organischen flüssigen Verbindung von nicht zu hohem Siedepunkt (Kohlenwasserstoffe der fetten oder aromatischen Reihe, Halogenverbindungen bez. Derivate der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Bromäthyl, sowie Schwefelkohlenstoff, ferner Ester organischer Säuren [wie Essigäther], Ketone, endlich Mischungen dieser Stoffe) versetzen und das Gemisch der fractionirten Destillation unterwerfen, wobei zuerst alles Wasser, gemischt mit wenig Alkohol und der zugesetzten chemischen Verbindung, dann nur wasserfreier Alkohol übergeht, welcher indessen auch ohne weitere Destillation aus dem Apparat abgezogen werden kann. — Z. B. 100 hk Alkohol von 96 Proc. Tr. werden mit 100 hk Benzol gemischt und in einer gut wirkenden Colonne fractionirt. Der zuerst übergehende Antheil besteht aus Wasser bez. wässerigem Alkohol und darauf schwimmendem Benzol. Sobald kein Wasser mehr übergeht, wird die Vorlage gewechselt und eine zweite Fraction aufgefangen, welche aus einer Mischung von wasserfreiem Alkohol mit Benzol besteht. Es wird alsdann wieder die Vorlage gewechselt, sobald alles Benzol übergegangen ist. Die nun folgende dritte und grösste Fraction besteht aus reinem, absolutem Alkohol. Aus der ersten Fraction wird das Benzol von dem darunter befindlichen Wasser bez. mit Wasser verdünntem Alkohol abgehoben und mit etwas Potasche getrocknet. Das so getrocknete Benzol aus erster Fraction und die ganze aus einer wasserfreien Mischung von Benzol und Alkohol bestehende zweite Fraction werden zur nächsten Operation hinzugenommen. — Oder 110 hk Benzin und 100 hk Alkohol von 90 Proc. Tr. werden

so wie oben beschrieben, der fractionirten Destillation unterworfen. — Oder 120 hk Benzol und 100 hk Alkohol von 82 Proc. Tr. werden zusammen fractionirt. Die Ausführung erfolgt genau wie oben beschrieben.

Das Verfahren zur Vergährung von aus Melasse oder stärkehaltigen Stoffen bereiteter Maische oder Würze in der Brennerei und Presshefefabrikation, sowie zur Herstellung von Hefengut, von J. Effront (D. R. P. Nr. 146 499) ist gekennzeichnet durch den Zusatz von Harzen des Handels, insbesondere von Colophonium, von Harzsäuren oder Harzseifen oder von Lösungen dieser Stoffe zu der Maische oder Würze oder zu dem Hefengut. — Der Zusatz von Harz, Harzsäure oder Harzseife zur Maische beschleunigt in hohem Grade die Vergährung und führt eine namhafte Erhöhung in der Ausbeute an Alkohol mit sich. Ausserdem gestattet dieses Verfahren eine Vereinfachung der Vorgänge und Maassnahmen, namentlich bei der Vergährung der Melassen. — Die Harze oder harzhaltigen Körper können den Maischen in jeder beliebigen Form zugesetzt oder mit ihnen in Berührung gehalten werden, um die vortheilhaften Wirkungen zu erzielen, wobei es jedoch selbstverständlich ist, dass die fördernden Wirkungen um so schärfer zu Tage treten, je zweckmässiger die Form gewählt ist, in welcher das Harz zugesetzt wird. Die vortheilhafteste Form ist die einer Lösung des Harzes oder der harzhaltigen Verbindung. Je nach der Beschaffenheit und dem Gehalte der Maischen können sie nach dem Zusatze der Harzlösung sauer oder neutral reagiren, d. h. es können sich die Wirkungen der Harzsäuren sowohl im gebundenen wie im freien Zustande äussern. Das Verhältniss des Harzzusatzes zur Maische schwankt zwischen den Grenzen von 20 bis 100 g Harz zu 1 hl Maische und, da das Harz nicht als Pilzgift wirkt, so würde die Anwendung selbst einer stärkeren Gabe keinen Schaden auf die Gährung ausüben. Je nach der Beschaffenheit der Maischen wird der angestrebte Zweck auch durch Zusatz geringerer Mengen jener Stoffe erreicht und bei gewissen Melassenmaischen schon ein vorzügliches Ergebniss mittels 5 g Colophonium auf 1 hl Maische erzielt. — Die Menge des zuzusetzenden Harzes hängt auch ab von der Form, in welcher das Harz benutzt wird. Soll z. B. Colophonium (Abietinsäure) als Pulver zugesetzt werden, so ist eine dreimal grössere Menge erforderlich, als bei Benutzung in gelöstem Zustande. — 1 k Harz wird mit 200 g Kalihydrat in 5 *l* Wasser während 1 bis 2 Stunden gekocht und dann die Lösung mit Wasser bis auf 10 *l* verdünnt. Das lange Kochen hat den Zweck, die flüchtigen aromatischen Bestandtheile auszuscheiden, da sie einen Einfluss auf den Geruch des Alkohols haben und sogar die erstrebte günstige Wirkung auf die Gährung vereiteln könnten. — Zur Herstellung von Harzlösungen können auch die Harzseifen des Handels oder ebensowohl die Harz enthaltenden Fettseifen benutzt werden. Harzseifen werden vor ihrer Benutzung in Wasser gelöst. — Bei der Verarbeitung der Maischen auf Spiritus oder auch auf Presshefe kann für das neue Verfahren die Bereitung der Maischen sowie die Vergährung in üblicher Weise stattfinden. — Der

Zusatz des Harzes sowohl in gepulvertem als auch im gelösten Zustande kann in jedem beliebigen Zeitpunkte der Fabrikation vor oder während der Gährung stattfinden. Man kann sogar die Bottiche mit den betreffenden Lösungen tränken vor Einlass der Maische. Der passendste Zeitpunkt des Zusatzes ist aber der, in welchem die Gährung anfängt, also gleich beim Zusatze der Hefe. Zu beachten ist, dass beim Anstreichen der Bottiche mit der Lösung nicht der Zweck verfolgt wird, die Gährbottiche mit einer Harzglasur zu überziehen, sondern nur die Wände der Bottiche mit der Lösung zu befeuchten, und zwar mit einer Lösung, welche nicht hart wird und demzufolge keinen harten Anstrich bildet. Am geeignetsten ist auch hier die Colophoniumlösung in Kalilauge. — Bei der Bereitung von Kunsthefe ist in erster Linie der Zusatz von Harzlösung zu empfehlen, so dass das Hefengut mit verhältnissmässig doppelt so viel Harz wie die Hauptmaische behandelt wird. Wenn z. B. der Harzzusatz zur Hauptmaische 50 g auf 1 hl beträgt, so sollen dem Hefengut 75 bis 100 g auf 1 hl zugesetzt werden. Hierzu sei noch bemerkt, dass bei der Herstellung von Kunsthefe für Brennereizwecke sowie auch für die Presshefefabrikation die gewöhnliche Ansäuerung der Maische mittels Pilzsäuerung oder Milchsäure nicht unbedingt erforderlich ist. — Die Benutzung von Colophonium oder anderen Harzen gestattet die Führung des Hefengutes in neutraler Maische, ohne dass dabei die Ausartung der Hefe nach einiger Fortführung zu befürchten ist, da sich die Hefe auch bei langer Fortpflanzung normal, und zwar unter Ausschluss des Einflusses gährungsstörender Organismen entwickelt. — Bei der Vergährung von Melassen, sei es zur Gewinnung von Alkohol allein oder von Hefe und Alkohol, kann das übliche Verfahren eingehalten werden, wobei keine weitere Aenderung stattfindet, als dass man Harze zur Hauptmaische zugibt und doch die erwähnten Vortheile erzielt werden. — Es würde jedoch unwirthschaftlich sein, den alten Weg beizubehalten, da das neue Vergährungsverfahren schon für sich allein gerade die Melassenvergährung bedeutend zu vereinfachen gestattet. Es kann nämlich dabei die starke Ansäuerung, das Kochen, der Zusatz von Pepton, Getreide oder Nährsalzen, welche kostspielige und umständliche Vorgänge darstellen, fortgelassen werden. Die ganze Behandlung von Melassen mit neutraler oder schwach alkalischer Reaction kann in nachstehender Weise ausgeführt werden. — 1 Th. Melasse wird mit $2^1/_2$ bis 3 Th. kaltem Wasser verdünnt, und die auf diese Weise erhaltene neutrale oder schwach alkalische Melassemaische bekommt dann auf 1 hl 200 bis 600 cc einer 10proc. Harzlösung und die nöthige Hefemenge. Der Zusatz der Harzlösung ermöglicht eine starke Vergährung ohne Säurebildung. — An Stelle von Hefe zur Angährung der Maische kann auch Hefengut benutzt werden. Dieses Hefengut, wie oben angegeben bereitet, bekommt aber etwa 50 Proc. mehr Colophoniumlösung als die Hauptmaische und wird noch, um die Gährung zu begünstigen, gelüftet. Das Hefengut kommt zur Anwendung, wenn 50 Proc. des in der Hefengutmaische vorhandenen, mit dem Saccharometer nach Bal-

ling gemessenen Extractes vergohren ist. — Auf 100 hl Maische kommen 20 hl Hefengut, indem die Fortpflanzung des Hefengutes durch Zugabe eines Theiles reifen Hefegutes auf 4 Th. frischer Maische gesichert ist. — Zur Behandlung stark alkalischer Melassen ist die Alkalinität ganz oder theilweise durch Schwefelsäure zu beseitigen. — Die Behandlung von nicht normalen Melassen sowie von schwergähriger Melasse mit Harzsäuren findet zweckmässig bei hoher Temperatur statt. Die hierbei zu benutzenden Harzsäuren werden in nachstehend beschriebener Weise bereitet. — Eine Lösung von Colophonium in Alkalien erhält einen kleinen Ueberschuss an Säure, bis die Harzsäuren zur Ausscheidung gelangt sind. Letztere werden dann abfiltrirt, mit Wasser ausgelaugt und stark gepresst, so dass man ein stark hydratisirtes Product erhält. Letzteres wird mit Wasser zu einem Milchbrei angerührt. Die Melasse wird nun mit 50 Proc. Wasser versetzt, ihre Temperatur auf 100° gesteigert und die Harzmilch in einem Verhältniss von 100 bis 200 g auf 100 k Melasse unter starkem Umrühren in die Melasse eingeführt. Nach einiger Zeit der Einwirkung des Harzes auf die Melasse wird die Maische mit Wasser verdünnt, auf Gährungstemperatur heruntergesetzt und mit Hefe versehen.

Verfahren zur Beschleunigung des Reifens von Spirituosen mittels einer erwärmten, mit Wasserdampf übersättigten Atmosphäre. Nach Joshua Brothers (D. R. P. Nr. 129 225) werden die Spirituosen in Holzgefässen der Wirkung einer die Gefässe umgebenden erwärmten und mit Wasserdampf übersättigten Atmosphäre ausgesetzt.

Zur Herstellung von denaturirtem Alkohol mittels Gährung setzt man nach G. Péreire und Guignard (D. R. P. Nr. 139 387) einer zuckerhaltigen Maische, welche aus in der Brennerei üblichen Rohstoffen hergestellt ist, kohlensauren Kalk im Ueberschuss zu und kühlt hiernach auf etwa 40° ab. Die so vorbereitete Maische leitet man in einen geschlossenen Bottich, der mit einem Schlangenrohr versehen ist, durch welches man beliebig kaltes oder warmes Wasser fliessen lassen kann, um die Temperatur beständig auf 40° zu erhalten. Der Deckel des Bottichs besitzt einen Rohrstutzen, durch den die Gase entweichen können, und einen anderen, durch den der Gährbottich mit einem kleinen Hefengefäss in Verbindung steht. In letzterem setzt man das amylozyme Ferment mit Maische an. — Ist die Hauptmaische in dem Bottich, so fügt man die das Ferment enthaltende Maische hinzu und lässt vergähren, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur stets auf 40° erhalten bleibt. Das amylozyme Ferment verbraucht eine bestimmte Menge des in der Maische enthaltenen Zuckers und stellt dann von selbst seine zersetzende Thätigkeit ein. Hiernach schickt man die Maische durch einen Kühlapparat, um sie bis auf 24° abzukühlen, und lässt sie alsdann in einen anderen Bottich laufen, worin sie mit einer anderen Hefe, und zwar mit der gewöhnlichen alkoholischen Hefe, in Gährung versetzt wird. Diese Hefe zersetzt die grösste Menge des in

der Maische zurückgebliebenen Zuckers. Nach vollendeter Gährung wird die Maische wie bei der Fabrikation des gewöhnlichen Alkohols weiter behandelt und in irgend einem Colonnenapparat destillirt. Die Destillation wird bis zur Erschöpfung getrieben und liefert zunächst Alkohol und dann Oele. Man mischt hierauf beide Producte zusammen und erhält auf diese Weise einen Alkohol von 90 Vol.-Proc. — Die Reihenfolge der Gährungen kann auch umgekehrt stattfinden, ohne dass das Resultat im Wesentlichen verändert wird, jedoch ist dann die Ausbeute an Amylalkohol eine geringere als bei dem oben beschriebenen Verfahren, bei welchem die amylalkoholische Gährung der alkoholischen Gährung vorausgeht. Das Endproduct enthält einen hohen Procentsatz an Amylalkohol und liefert in Folge dessen bei der Verbrennung eine hohe Leuchtkraft. Es kann angeblich das Petroleum in allen seinen Verwendungsarten ersetzen.

Herstellung eines Denaturirungsmittels für Spiritus aus Steinkohlentheer. Nach G. Hache (D. R. P. Nr. 144 483) mischt man gleiche Mengen von Steinkohlentheer und hochgrädigem Spiritus und trennt die dabei entstehende alkoholische Lösung von dem festen Rückstand. Diese Lösung ist das Denaturirungsmittel.

Darstellung von Hartspiritus. Nach R. Hirsch (D. R. P. Nr. 134 165) hat man erkannt, dass die Härte der festen Lösungen von Spiritus und Seife ebenso wie der Schmelzpunkt derselben von der Natur der als Natriumsalz verwendeten Fettsäure abhängt. Die Versuche haben insbesondere einen nachtheiligen Einfluss der Oelsäure ergeben. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn möglichst reines (von ölsaurem Natron freies) stearinsaures Natron in hochprocentigem Spiritus gelöst wird. Die Bildung des stearinsauren Natrons und seine Lösung im Spiritus wird zweckmässig in einem einzigen Arbeitsgange vorgenommen.

Herstellung von Hartspiritus. Nach J. Rosenthal (D. R. P. Nr. 145 400) hat sich die Zufügung von Schellack deswegen nicht immer bewährt, weil die im Handel vorkommenden Schellackarten sehr verschieden sind, so dass die Menge des hinzuzufügenden Schellacks sehr schwankt. Es hat sich nun gezeigt, dass der Schellack als Härtungs- und Verdickungsmittel durch Stearin ersetzt werden kann, das leichter in der richtigen Beschaffenheit erhältlich und billiger ist.

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Maiskorns. Donard und Labbé (C. r. 137, 264) behandelten 20 g entöltes Maismehl viermal je 8 Stunden lang mit 200 cc alkoholischer Kalilauge (3 g KOH auf 1 *l* 70proc. Alkohol) und fanden, dass der Mais drei verschiedene Maisine enthält, und zwar α-Maisin, löslich in Amylalkohol und Aethylalkohol (4,82 Proc.), β-Maisin, löslich in Aethylalkohol, unlöslich in Amylalkohol (1,32 Proc.) und γ-Maisin, unlöslich in Aethyl- und Amylalkohol (1,33 Proc.) Der Gesammtgehalt an Stickstoffsubstanz betrug 11,86 Proc., der Gehalt an nicht extrahirbarer Stickstoffsubstanz 4,90 Proc.

Brennereischlempen des letzten Betriebsjahres enthielten nach H. Hanow (Z. Spirit. 1903, 369) 9,4 bis 12,4 Proc. Alkohol.

Verharzung der Saugdochte in Spiritusglühlichtlampen. Versuche von G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1903, 453) ergaben, dass die ausgeschiedenen Harze in den Lampendochten ihren Ursprung zum Theil dem Denaturirungsmittel und den Vorlaufproducten verdanken; allerdings gesellen sich noch die nichtflüchtigen Bestandtheile des Spiritus hinzu, die dem Holze entzogen werden und deren Menge grösseren Schwankungen unterliegt. — Nach der Abfertigung von denaturirtem Spiritus in den Brennereien ist es demnach empfehlenswerth, wenn der Spiritus für den eigenen Gebrauch zu Beleuchtungszwecken benutzt werden soll, ihn baldmöglichst aus den Fässern in Flaschen oder Glasballons zu füllen, in denen er beim Aufbewahren Veränderungen kaum ausgesetzt ist. Auch der schon seit längerer Zeit eingeführte Flaschenverkauf von denaturirtem Spiritus durch die Centrale für Spiritusverwerthung ist aus obigem Grunde in vollstem Maasse anerkennenswerth. — In Betreff des Denaturirungsmittels ist es jedoch geboten, nach einem anderen allgemeinen Denaturirungsmittel Umschau zu halten, welches die Eigenschaft besitzt, sich nicht zu verändern und beim Erhitzen ohne Zersetzung vollständig flüchtig zu sein.

Furfurol im Spiritus. Nach C. Nagel (Z. Spirit. 1903, 533) enthielten russische Rohsprite gewöhnlich Furfurol im Verhältniss 1 : 500 000. — Für die russische Monopolverwaltung zu reinigender Sprit muss verdünnt über Kohle filtrirt und dann destillirt werden; nur 70 Proc., neuerdings 75 Proc. der Rohwaare dürfen als Feinsprit gewonnen werden. Ein so gereinigter Sprit gibt bei richtiger Leitung der Rectifikation allerdings keine Furfurolreaction, dennoch erscheint die Forderung, dass der Sprit auch nicht Spuren von Furfurol enthalten darf, sehr streng. Man bedenke, dass sich Furfurol noch nachweisen lässt, wenn 1 g in einem ganzen Fass von etwa 50 Wedro 96proc. Sprit enthalten ist, und dass dieser Sprit noch zum Trinkconsum auf fast das $2^1/_2$fache verdünnt wird. Ausserdem kann so sehr leicht Furfurol aus dem Holz der Fässer in den Sprit gelangen, und zwar auch trotz der grössten Sorgfalt beim Emailliren der Fässer. Man könnte als erlaubte Grenze etwa einen Furfurolgehalt von 10 g in 5000 *l* festsetzen, denn mehr wird sich aus einer beschädigten Fassstelle an Furfurol wohl nie lösen. — Die Anwendung eiserner Fastagen bringt wieder andere Uebelstände mit sich; so gelangt leicht Rost in den Sprit, und dadurch wird wieder die Reaction auf Fuselöle gestört. Ausserdem werden eiserne Gebinde leicht beschädigt.

Portugiesische Branntweine untersuchte H. Mastbaum (Z. Unters. 1903, 49). Die Grenzzahl von 300 mg Gesammtverunreinigungen auf 100 cc Alkohol trifft für reine portugiesische Weindestillate nicht zu, denn unter 20 Proben hatten 9 einen niedrigeren Verunreinigungscoëfficienten, und zwar betrug die niedrigste Zahl 148,4,

die höchste 977,2. Das Verhältniss der Ester zu den höheren Alkoholen schwankte von 9:1 bis zu $^1/_3$:1. Der Lusson'sche Oxydationscoëfficient betrug 5,1 bis 52,9. Die aus Zuckerrohr, Feigen, sowie aus den Früchten von Arbutus europaeus hergestellten Branntweine zeigten Verunreinigungscoëfficienten von 426 bis 1313,1. Die Bestimmung des Furfurols hat keine analytische Bedeutung. Im Allgemeinen sind der Verunreinigungscoëfficient und Säuregehalt eines Branntweines um so niedriger, je höher der Alkoholgehalt ist. Den Hauptantheil an den Verunreinigungen haben die Ester und die höheren Alkohole, welche etwa 75 bis 80 Proc. ausmachen. Ein Zusammenhang zwischen der nach der Probe beurtheilten Qualität eines Branntweines und dem Vorwiegen oder Fehlen einer oder mehrerer Gruppen von Verunreinigungen scheint nicht zu bestehen. Das Bestreben, Branntweine mit niedrigem Verunreinigungscoëfficienten zu erzeugen, kann nicht allgemein als technischer Fortschritt bezeichnet werden, denn die Verminderung der Verunreinigungen hat öfters eine Werthverminderung des Productes zur Folge.

Untersuchung von Branntwein. Nach F. Zetsche (Ph. Centrh. 1903 Nr. 12) ist officiell eingeführt die sog. Kochsalzmethode für die steuertechnischen Untersuchungen von Branntweinfabrikaten, die derart mit Zucker, ätherischen Oelen und anderen Stoffen versetzt sind, dass die Gehaltsbestimmung mit dem Alkoholometer ausgeschlossen ist. — Im Jahre 1900 ist in Anlage 21 zur Branntweinsteuer-Befreiungsordnung dann noch ein Verfahren für die Untersuchung von Parfümerien angegeben, welches auf der Ausschüttelung von 50 g mit 50 g Wasser und 50 g Petroleumbenzin u. s. w. beruht. — Die Kochsalzmethode gibt mehr oder weniger unzuverlässige Resultate, so dass ihre Beibehaltung und Weiterverbreitung nicht zu empfehlen ist. Aber auch die in Anlage 21 empfohlene Methode liefert nicht immer einwandfreie Resultate, ebenso wenig zwei andere geprüfte Methoden.

Nachweis von Fuselöl im Weingeist. Nach A. Komarowsky (Chemzg. 1903, 807) fügt man zu 10 cc des zu untersuchenden Spiritus 25 bis 30 Tropfen einer Lösung von Salicylaldehyd (1:100 Alkohol) und 20 cc concentrirte Schwefelsäure hinzu. Man schüttelt um und beobachtet die Farbe nach dem Erkalten. In Gegenwart von Isoamylalkohol erscheint die Farbe gelb im durchgehenden und röthlich im reflectirten Lichte. Mit zunehmendem Gehalte an Isoamylalkohol verschwindet der gelbe Ton des durchgehenden Lichtes immer mehr, so dass er schon bei einem Gehalte von 0,01 Proc. fast vollständig gedeckt ist und die Flüssigkeit sowohl im durchgehenden, wie im reflectirten Lichte granatroth erscheint. p-Oxybenzaldehyd liefert in 50proc. Alkohol bei Anwesenheit von Isoamylalkohol eine schöne Himbeerfärbung, die bei längerem Stehen in violett übergeht. Bedingungen der Reaction: 10 cc Spiritus von 50° mischt man mit 1 cc 2proc. Lösung von p-Oxybenzaldehyd und fügt 20 cc Schwefelsäure hinzu. Fuselölfreier Spiritus bleibt gelblich gefärbt.

Statistik.

Spirituserzeugung in Deutschland (J. 1902, 458).

Für rohen Kartoffelspiritus betrugen im J. 1902 in Hamburg im Grosshandel die Durchschnittspreise für 100 *l* reinen Alkohols (mit Fass) im Vergleich zum letzten Vorjahre:

	1902	1901
im Januar	18,25 Mk.	21,87 Mk.
„ Februar	18,25 „	21,75 „
„ März	17,87 „	21,06 „
„ April	17,62 „	18,25 „
„ Mai	17,62 „	18,25 „
„ Juni	16,75 „	18,25 „
„ Juli	15,94 „	18,25 „
„ August	15,87 „	18,25 „
„ September	15,87 „	18,25 „
„ October	16,12 „	18,25 „
„ November	15,62 „	18,25 „
„ December	16,69 „	18,25 „
im ganzen Jahre	16,87 Mk.	19,08 Mk.

Abgabenfreie Verwendung von Spiritus in Oesterreich. Steuerfrei bezogen wurden in den Betriebsjahren (hl reiner Alkohol):

	in Oesterreich	in Ungarn
1888/89	81 120	48 441
1889/90	95 830	53 903
1890/91	98 515	56 520
1891/92	101 290	61 077
1892/93	110 129	69 277
1893/94	129 748	73 065
1894/95	134 629	72 511
1895/96	154 866	69 753
1896/97	172 520	78 455
1897/98	174 921	91 508
1898/99	196 766	100 807
1899/1900	199 230	96 468
1900/01	225 538	?

Frankreichs Spirituserzeugung in den Kalenderjahren 1903 und 1902):

I. Gewerbliche Brennereien:

Erzeugung von Alkohol aus	1903	1902
Wein	26 810 hl	73 985 hl
Obstwein	2 274	2 198
Weintrebern	21 796	19 744
Mehligen Stoffen	352 928	219 339
Zuckerrüben	926 159	520 707
Melasse	670 969	914 898
Anderen Stoffen	207	278
Zusammen	2 001 143 hl	1 751 149 hl

Einfuhr nach den Anschreibungen der Zollbehörden	92000 hl	132386 hl
Bestände aus dem Vorjahre	818841	861884
Zusammen	2911984	2745419
Ausfuhr nach den Anschreibungen der Zollbehörden	284207	272800
Bleiben im Inlande	2627777	2472619
Bestände am Schlusse des Jahres	722780	818841
Mithin Verbrauch im Inlande	1904997	1653778

II. Nicht gewerbliche Brennereien (nach Schätzung):

Erzeugung von Alkohol aus		
Wein	3398 hl	31760 hl
Obstwein	6223	31411
Weintrebern und Hefe	36266	72434
Zusammen	45897	135605
Bestände aus dem Vorjahre	245197	299147
Zusammen	291094	434752
Bestände am Schlusse des Jahres	162724	245197
Mithin Verbrauch im Inlande	128370	189555

Nachstehende Tabelle zeigt den Verbrauch an Alkohol in Frankreich durch die verschiedenen Industriezweige während der Jahre 1891, 1897 und 1902:

	1891	1897	1902
Lackfabrikation	11781 hl	13133 hl	12019 hl
Kunsttischlerei (Politur)	1214	1713	2455
Plastische Stoffe (Celluloid u. s. w.)	1363	3508	6967
Hutmacherei	592	570	424
Färberei und Farbwaarenfabrikation	210	176	195
Flüssiger Käselab	115	115	128
Collodium	198	96	3374
Chloroform	280	129	116
Chloral	167	126	206
Tannin	130	154	146
Chemische, pharmaceutische und diverse Producte	640	984	1533
Aether, Knallquecksilber, Explosionsstoffe	37064	45031	69668
Im Ganzen	53754	66118	97231

Dänemarks Spirituserzeugung betrug in Pott (à 0,9661 *l*), reducirt auf 8°:

	in Kopenhagen	in den Provinzstädten	in den Landorten	zusammen
1897	9925597	24787975	871525	35585098
1898	10074133	24020371	772272	34866776
1899	9619618	26642785	949422	37211825
1900	9166521	25179944	833278	35179743
1901	9507437	26645702	545000	36698139

Zur Erzeugung von Spiritus und Hefe wurden im J. 1901 verwendet an:

Mais	65184030	Pfund
anderem Getreide	38591081	„
Kartoffeln	17240240	„
Bierhefe	9025	„

Spirituserzeugung in Schweden:

1892/1893	.	von 142	Brennereien	310 585	hl von 50 Proc.
1893/1894	.	„ 137	„	361 789	
1894/1895	.	„ 127	„	345 578	
1895/1896	.	„ 132	„	332 446	
1896/1897	.	„ 123	„	359 740	
1897/1898	.	„ 126	„	369 531	
1898/1899	.	„ 131	„	467 130	
1899/1900	.	„ 131	„	450 887	
1900/1901	.	„ 127	„	458 662	
1901/1902	.	„ 135	„	493 358	

Dazu wurden im J. 1901/1902 verbraucht:

Weizen	60 195	k
Roggen	6 782 509	„
Gerste	9 116 450	„
Mischgetreide	6 574 345	„
Hafer	269 687	„
Mais	6 877 014	„
Buchweizen	162 728	„
Reis	17 450	„
Getreide überhaupt	29 860 378	k
Kartoffeln	2 022 208	hl
Rüben	289 901	„
Melasse	3 476 182	k
Stärke	290 517	„

Italien hat an reinem Alkohol in den (vom 1. Juli bis 30. Juni gehenden Rechnungsjahren 1896/97 bis 1901/02 folgende Mengen erzeugt:

1896/97	180 685 hl à 100 Proc.
1897/98	187 681
1898/99	179 469
1899/1900	197 770
1900/01	194 933
1901/02	189 200

Grossbritannien. In dem am 30. September 1892 abgelaufenen Jahre waren in Grossbritannien 168 Brennereien im Betriebe. Die Menge des erzeugten Branntweins wird, wie folgt, angegeben (Gallonen normal = 2,61 *l* reiner Alkohol):

Jahr endigend am 31. März	England	Schottland	Irland	Zusammen
1894	10 182 675	21 472 441	13 293 078	44 948 194
1895	9 954 964	22 235 958	12 679 435	44 870 357
1896	10 999 545	24 712 790	13 612 540	49 324 875
1897	11 821 182	28 518 681	14 282 843	54 622 706
1898	12 360 255	33 744 503	14 547 708	60 652 466
1899	12 913 771	35 769 114	14 754 999	63 437 884
1900	12 966 941	31 798 465	14 480 871	59 246 277
1901	12 603 311	30 196 016	14 221 520	57 020 847
1902	12 438 596	29 973 193	12 780 535	55 192 324
1903	11 295 563	26 007 569	12 441 298	49 744 430

Zur Herstellung von Branntwein wurden in dem am 30. September 1902 abgelaufenen Betriebsjahre verwendet: 1177985 Quarter (à 2,91 hl) Malz, 1330387 Quarter ungemälztes Getreide, 20382 Cwts. (à 50,8 k) Reis, 711599 Cwts. Melasse, 640 Cwts. Glukose, 9588 Cwts. Zucker und 13206 Cwts. andere Stoffe. — Der Branntweinverbrauch betrug Gallonen:

Jahr endigend am 31. März	In Grossbritannien hergestellter Branntwein		Aus dem Auslande bezogener Branntwein		Verbrauch von Branntwein aller Art auf den Kopf
	Gesammtverbrauch	auf den Kopf	Gesammtverbrauch	auf den Kopf	
1894	30 452 382	0,79	7 916 046	0,20	0,99
1895	29 291 300	0,75	7 706 380	0,20	0,95
1896	31 088 448	0,79	8 037 334	0,20	0,99
1897	32 126 238	0,81	8 287 562	0,20	1,01
1898	32 898 273	0,82	8 250 803	0,20	1,02
1899	34 334 084	0,85	8 127 940	0,20	1,05
1900	38 716 733	0,95	9 304 163	0,22	1,17
1901	36 703 728	0,89	8 657 098	0,21	1,10
1902	33 749 231	0,81	8 299 842	0,20	1,01
1903	34 765 145	0,83	8 550 613	0,20	1,03

Mit Holzgeist denaturirt wurden im J. 1902/03 5451689 Gallonen Branntwein, wovon 4239688 Gallonen in Grossbritannien hergestellt und 1212001 Gallonen aus dem Auslande bezogen worden waren. Im J. 1901/02 waren 5268180 Gallonen mit Holzgeist denaturirt worden und im Durchschnitt der Jahre 1892/93 bis 1901/02 4143002 Gallonen.

Branntweinerzeugung in den Vereinigten Staaten. Es wurden an Branntwein erzeugt in den Fiscaljahren (endend mit dem 30. Juni):

1896/97 . . .	64279075	Gallonen
1897/98 . . .	83668411	„
1898/99 . . .	100162334	„
1899/1900 . .	109245187	„
1900/01 . . .	128568201	„
1901/02 . . .	132843802	„

Da eine Normal-Gallone gleich 3,785 *l* von annähernd 50 Proc. Alkoholgehalt ist, so berechnet sich die Branntweinerzeugung für

1896/97	auf	1176802 hl	à 100 Proc.
1897/98	„	1583843	„
1898/99	„	1896072	„
1899/1900	„	2068011	„
1900/01	„	2433796	„
1901/02	„	2514733	„

Die Spiritusproduction der Welt beträgt nach W. Behrend Z. Spirit. 1903, 21):

Deutschland	1901/02		4,24 Mill. hl reinen Alkohols
Oesterreich-Ungarn	1900/01		2,51 " " " "
Russland (europäisch)	1900/01		4,04 " " " "
Frankreich	1900/01		2,80 " " " "
Italien	1899/1900		0,18 " " " "
der Schweiz	1901		0,03 " " " "
Belgien	1901		0,37 " " " "
den Niederlanden	1901		0,36 " " " "
Grossbritannien	1900		1,49 " " " "
Dänemark	1901		0,17 " " " "
Schweden	1900/01		0,23 " " " "
Norwegen	1899		0,04 " " " "
Spanien	?	etwa	0,50 " " " "
Rumänien	1900/01		0,10 " " " "
den Vereinigten Staaten von Amerika	1901		2,44 " " " "
Im Ganzen			19,52 Mill. hl reinen Alkohols

Die Spirituserzeugung der nicht genannten Länder ist theils so verschwindend klein, dass sie für die Gesammtproduction der Erde nicht in Betracht kommt, theils sind die ziffernmässigen Nachweisungen so wenig einwandsfrei, dass man von einer Benutzung derselben abzusehen vorzog. Die Gesammtproduction der betreffenden Länder wird man nicht unterschätzen dürfen. In Asien und Amerika sind weite Gebiete vorhanden, mit deren Erzeugung an Alkohol zweifellos stark gerechnet werden muss. Unter Berücksichtigung aller Umstände erscheint die Annahme wohl gerechtfertigt, dass bei einer Production von Europa und den Vereinigten Staaten von Amerika in der Höhe von etwa 20 Mill. Hektoliter, die Weltproduction 24 bis 30 Mill. Hektoliter beträgt.

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

Faserstoffe.

Rotten von pflanzlichen Gespinnstfasern. Nach A. van Steenkiste (D. R. P. Nr. 143 126) werden pflanzliche Gespinnstfasern, wie Hanf, Flachs u. s. w., zunächst in einem Wasserbade, dessen Temperatur durch Einleiten von Dampf auf 95 bis 100° gebracht wird, behandelt, zur Ueberführung des Pectins in Pectosinsäure. Hierauf kommen sie in ein zweites durch Einleiten von Dampf unter einem Druck von 3 Atm. stehendes Wasserbad, um die Pectosinsäure zu lösen und zu entfernen, die zuletzt gelöste Pectinsäure aber gleichmässig auf den Fasern zu vertheilen. Die letzte Behandlung kann unter Zusatz von entsprechenden Mengen von Stoffen, welche, wie Glycerin oder Natriumsulforicinat, die Faser zu erweichen vermögen, vorgenommen werden.

Beim Rösten von Hanf beruhen nach J. Behrens (C. Bakt. 1902, 114; 1903, 524) die gewöhnlichen Röstverfahren auf Vorgängen biologischer Natur, bedingt durch die Thätigkeit von Mikroorganismen. Diese sind bei den einzelnen Röstmethoden verschieden. Bei der Wasserröste ist wesentlich betheiligt ein Bacillus der Amylobaktergruppe, bei der Thauröste Mucor stolonifer, bei der Winterlandröste Mucor hiemalis. Diese verschiedenen Mikroben finden sich bereits auf den Hanfstengeln. In chemischer Beziehung beruht das Wesen der natürlichen Rösten in der Lockerung und Auflösung der die einzelnen Zellen verkittenden, aus einer Pectinkalkverbindung bestehenden und den Kohlenhydraten nahestehenden Mittellamellensubstanz.

Flachswachs. Nach C. Hoffmeister (Ber. deutsch. 1903, 1047) wird die Geschmeidigkeit und sog. Griffigkeit der Flachsfaser, sowie auch ihr charakteristischer Geruch, durch eine an ihrer Oberfläche sich findende Substanz fettartiger Natur bedingt. Wird die noch unversponnene Faser, wie dieselbe die Hechelei verlässt, mit einem der gebräuchlichen Fettextractionsmittel, wie Aether, Benzin u. s. w., behandelt, so erhält man eine grünlichgelbe Lösung, die eine nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gefärbte Substanz von intensivem Flachs-

geruch hinterlässt. Die so behandelte Faser hat ihren charakteristischen Geruch, den grössten Theil ihrer Geschmeidigkeit, wie auch ihren Glanz eingebüsst, sie fühlt sich rauh an und erscheint beinahe spröde. Die aus der grünlichgelben, eine schwach grünliche Fluorescenz zeigenden Lösung erhaltene Substanz bildet nach Verdunstung des Lösungsmittels eine weisse, gelbliche bis grünlich gelbbraune Masse von intensivstem, beinahe unangenehmem Flachsgeruch und einem matten, wachsartigen Bruch. In der Kälte spröde, erweicht sie bereits zwichen den Fingern und lässt sich kneten. Aus einer heissgesättigten Benzinlösung schied sich diese Substanz beim Erkalten in warzigen Körnern von scheinbar krystallinischer Structur ab. Ihr specifisches Gewicht ist bei 15° 0,9083. Der Schmelzpunkt wurde als Mittel aus etwa 10 Bestimmungen zu 61,5° gefunden. Dieses Flachswachs ist in Wasser unlöslich, theilweise löslich in Alkohol, nur schwer in Chloroform, während es sich in den übrigen Lösungsmitteln leicht und vollständig löst. Entzündet verbrennt dasselbe mit leuchtender, stark russender Flamme, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen. Der Gehalt an dieser Substanz ist für die einzelnen Flachssorten sehr verschieden und scheint in einer gewissen Beziehung zur Reinheit und Feinheit des Flachses zu stehen, in dem Maasse, als der Gehalt an dieser Substanz mit der Feinheit bis zu einem gewissen Minimum abnimmt, während er andererseits mit der Feinheit der Flachsfaser zuzunehmen scheint. Die Untersuchung dieses Flachswachses ergab folgende qualitative Zusammensetzung: Hauptmenge: unverseifbarer Rückstand, bestehend aus einem Ceresin-ähnlichen Kohlenwasserstoffgemenge, ferner aus Cerylalkohol und Phytosterin. Der übrige Theil ist ein Gemenge der verschiedenen Fettsäuren, und zwar waren darin nachzuweisen in Hauptmenge Palmitinsäure, ausserdem Stearinsäure, ferner nach den erhaltenen Oxysäuren zu schliessen, Oelsäure, Linolsäure, Linolen- und Isolinolen-Säure. Ueberdies war darin noch eine kleine Quantität eines scheinbar aldehydartigen, flüchtigen Körpers nachzuweisen.

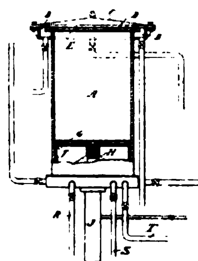
Das Verfahren zum Waschen von Wolle von L. Offermann (D. R. P. Nr. 136 338) besteht darin, dass man die Wolle, welche in mehreren auf einander folgenden Bädern gewaschen wird, erst in dem letzten Bade von den letzten verseifbaren Resten des Wollfettes befreit, indem man die in den einzelnen Bädern enthaltene Fettemulsion, namentlich des letzten und vorletzten Bades, in geeigneter Weise feststellt, um die Waschmittel in dem Maasse zusetzen zu können, dass das Wollhaar mit einer Fettschicht so lange geschützt bleibt, dass ein Eindringen des Schmutzes und der färbenden Stoffe und eine schädliche Einwirkung der Waschmittel mit Sicherheit vermieden wird. Zur Feststellung der in den einzelnen Bädern enthaltenen Fettemulsionen werden Proben der Waschwässer ans den einzelnen Behältern in geeignete Flaschen gefüllt und diese in eine Schleuder o. dgl. gesetzt, wodurch sich die Fettemulsion in dem Halse der Flaschen auf der Flüssigkeitssäule absetzt, während sich die Verunreinigungen auf dem Boden der Flaschen absetzen. Der Fett-

gehalt der einzelnen Bäder wird hierdurch sofort ersichtlich, und der Zufluss der Waschmittel kann in Folge dessen ohne Weiteres richtig eingestellt werden.

Zum Waschen von Wolle wird dieselbe nach J. Koning (D. R. P. Nr. 146 052) mit einer Oel- oder Fettsäure durchtränkt, gepresst, sodann in eine Ammoniak- oder Ammoniaksalzlösung gebracht und schliesslich gespült.

Das Verfahren zum Entfetten von Wolle von Walter Erben (D. R. P. Nr. 143 698) besteht darin, dass man zuerst die Wolle der Einwirkung des erhitzten Entfettungsmittels unterwirft, dann den Ueberschuss des Entfettungsmittels aus der Wolle durch Druck auspresst, darauf die Wolle mit heissem Wasser wäscht, um die zurückbleibenden Reste des Entfettungsmittels daraus zu entfernen, und schliesslich das überschüssige Wasser aus der Wolle durch mechanischen Druck auspresst. Zur Ausführung des Verfahrens wird ein Extractionsgefäss benutzt, welches aus einem an seinem oberen Theil mit einem ringförmigen Ansatz *B* (Fig. 52) und an seinem unteren Theil mit einem hydraulischen Cylinder *J* versehenen Behälter *A* besteht. Letzterer besitzt ausserdem an seinem unteren bez. oberen Theil Ein- und Auslässe für das Fettlösungsmittel und für das Waschwasser, sowie Verbindungen zur Erzeugung eines Vacuums, und kann an seinem oberen Theil mit einem abnehmbaren, auf seiner inneren Fläche mit Kanälen *D* o. dgl. und einer durchlochten Platte *E* versehenen Deckel *C* verschlossen werden, dass der ringförmige Ansatz eine Entleerungskammer bildet, während im Innern in geeigneter Weise ein durchlochter Kolben *F G* hydraulisch bewegt werden kann.

Fig. 52.



Zur Verarbeitung der Wolle wird dieselbe nach A. Kann (D. R. P. Nr. 144 485 u. 146 845) vor der Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten der Einwirkung von Formaldehyd in Lösung oder Dampfform ausgesetzt. In Folge dieser Behandlung können concentrirtere und heissere Alkalilösungen als bisher zur Anwendung kommen.

Zur Reinigung der Wolle will E. Märtens (D. R. P. Nr. 141 430) dieselbe mit flüchtigen Lösungsmitteln behandeln.

Die Trockenkammer für Cabonisirmaschinen von R. Jahr (D. R. P. Nr. 137 562) unterscheidet sich von den bisher verwendeten dadurch, dass die Gewebebahnen erst in horizontaler oder in geneigter Lage mit ungleichen, nach oben sich vergrössernden horizontalen Abständen der Transportwalzen laufen und dann erst in senkrechter Richtung weitergehen.

Der Schwefelgehalt der Wolle kann nach C. F. Göhring (Färbz. 1903, 53) dunkle Streifen auf Stoffen veranlassen, welche auch nur Spuren von Blei aufgenommen haben.

Die Färbung der Rohseide wird nach D. Levrat (C. r. 135, 700) durch die Nahrung der Seidenraupen beeinflusst.

Verfälschung von Rohseide mit Fett. R. Gnehm (Färbz. 1903, 69) fand in 20 Proben Rohseide, besonders Japan-Trame, 2 bis 8,5 Proc. Fett, während normale Seide höchstens 0,06 Proc. enthält. Offenbar ist diese Seide in gewinnsüchtiger Absicht beschwert worden. Solche Fälschungen sind um so verwerflicher, als der Käufer nicht nur direct betrogen wird, sondern weil sich sehr oft bei der Verarbeitung Missstände einstellen, die dem Färber oder dem Fabrikanten oder beiden zugleich Verlegenheiten zu bereiten im Stande sind.

Zur Bestimmung der Beschwerung auf Seide behandelt Ch. Ris (Z. Farben. 1903, 261) die Probe mit Fluorwasserstoffsäure. Ueberall da, wo es sich darum handelt, nur das Gewicht der Charge zu bestimmen, leistet diese Methode Vorzügliches, ist ausserordentlich einfach und schnell ausgeführt und wird von keiner anderen Methode in Bezug auf Genauigkeit auch nur annähernd erreicht. Gegenüber anderen Chargebestimmungsmethoden hat sie den Vorzug, dass durch einfache Wägungen genau die wirkliche Erschwerung bestimmt werden kann. Der Seidenfaden bleibt nahezu völlig unverändert (muss z. B. nicht verascht werden); der von Beschwerung entblösste Faden lässt noch Schlüsse ziehen auf die Herkunft der Seide, und diese wiederum gestattet, auch den Abkochverlust einigermaassen genau zu bestimmen. — Es ist selbstverständlich bei Anwendung von Flusssäure die grösste Vorsicht geboten, namentlich bei Benutzung der concentrirten Säure. Für analytische Versuche sind Blei- oder Hartgummigefässe anzuwenden oder auch Glasbecher, die in geschmolzenes Paraffin getaucht worden sind; für grössere Versuche eignen sich metallfreie Holzgefässe.

Zur Bestimmung der Seidenbeschwerung empfiehlt A. Müller, (Text. Färbz. 1903, 131) Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure.

Zur Bestimmung der Zinn-Phosphat-Silicat-Beschwerung auf Seide werden nach R. Gnehm (Z. Farben. 1903, 209) 2 g der zu untersuchenden Seide in einer Platinschale mit 100 cc einer 5proc. wässerigen Kieselfluorwasserstoffsäurelösung übergossen und nach mehrfachem Umziehen 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen. Darauf wird die Lösung abgegossen und durch 100 cc frische Säure von derselben Concentration ersetzt, die unter den gleichen Bedingungen 1 Stunde mit der Seide in Berührung bleibt. Jetzt wird die Säure abgegossen, die Seide siebenmal mit etwa 150 cc destillirtem Wasser gründlich gewaschen (Dauer etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde) und in einem tarirten, gut verschliessbaren Wägeglas im Trockenschrank bei 95 bis 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Differenz zwischen dem Gewicht der angewandten (trockenen) Seide und dem zuletzt gefundenen Gewicht entspricht der in der untersuchten Probe vor-

handen gewesenen Beschwerung. — Die Seidensubstanz wird hierbei nicht merklich angegriffen.

Beispiel. China-Trame. 50/52 ds.

Wassergehalt . . 8,85 Proc.
Aschengehalt . . 43,12 „

1. Angewandt: 2,1264 g H_2O-haltige Seide = 1,9384 g H_2O-freie Seide.
Gewicht der Seide nach der Extraction
(H_2O-frei) . . . . = 0,9176 g = 43,15 Proc.
Differenz = Charge = 1,0208 g = 48,00 Proc.

Die Seide enthält somit: 8,85 Proc. Wasser,
43,15 „ reine Seide,
48,00 „ Charge
100,00

Zur Berechnung der Charge in Procenten über pari dient, wenn man den Degummirungsverlust zu 20 Proc. annimmt, folgende Proportion:

$$43{,}15 : 48 = 80 : x; \; x = 88{,}9.$$

Die Seide enthält somit auf

80 Th. Seidensubstanz (= 100 Th. Rohseide)
88,9 „ Charge
168,9, d. h. sie ist 68,9 Proc. über pari beschwert.

Aschengehalt der Seide nach der Extraction = 0,95 Proc.

Fleckenbildung auf Seidenstoffen. Nach Versuchen von R. Gnehm (Z. Farben. 1903, 91 u. 453) ist der menschliche Schweiss im Stande, auf Seide Flecke zu erzeugen und das Mürbewerden zu veranlassen. Die gleiche Wirkung rufen — wie Sisley (Z. Farben. 1903, 179) nachwies — Kochsalz und andere Metallchloride (z. B. Magnesiumchlorid) hervor. Da der Schweiss Chlornatrium enthält, wird dessen verderblicher Einfluss wohl auf jenen Bestandtheil zurückzuführen sein. Die Wirkungsdauer bis zur sichtbaren Verfärbung kann je nach dem Lagerorte innerhalb weiter Grenzen wechseln. Ohne Zweifel ist die Beschaffenheit der Atmosphäre und die Jahreszeit von Einfluss (vgl. S. 1902, 468).

Fleckenbildung in Seidenstoffen. Nach v. Georgievics und A. Müller (Z. Farben. 1903, 78) werden die röthlichen Flecke in Seidenstoffen durch Eisen veranlasst. Fleckige Seiden enthielten 5 bis 10mal soviel Eisen als nichtfleckige. Beim Lagern der Stoffe tritt an jenen Stellen, an welchen die günstigsten Bedingungen für das Zustandekommen einer Oxydation vorhanden sind, eine sehr langsame Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd ein. Dadurch wird das Gefüge, vielleicht auch das Volumen der betreffenden unlöslichen Eisenverbindung verändert, und dies bedingt dann ein Spröderwerden der Fasern, ohne dieselben scheinbar chemisch zu verändern. Ueberdies werden die betreffenden Stellen durch die entstandene Eisenoxydverbindung röthlichbraun gefärbt. Diese Auffassung des in Rede stehenden Fabrikationsfehlers bietet die Möglichkeit, die sonst ganz unverständliche Beobachtung, nach welcher solche Flecke hauptsächlich bei Stoffen, die mit

basischen Farbstoffen gefärbt wurden, auftreten, zu erklären. Solche Färbungen werden in einem schwach sauren Bade vorgenommen; das stark saure Bad, wie es bei Säurefarbstoffen zur Anwendung kommt, löst eben das in der Seide vorhandene Eisen auf, während in den weniger stark sauren Flotten beim Färben mit basischen Farbstoffen diese Auflösung nur unvollkommen oder gar nicht stattfindet. — Die praktische Seidenfärberei wäre also vor die Aufgabe gestellt, eine erschwerte, eisenfreie Seide herzustellen. Dieses ideale Ziel wird aber praktisch nicht erreichbar sein, weil das Eisen ein wohl nie fehlender Bestandtheil der Rohseide ist, und weil die Rohstoffe, mit welchen die Seidenfärberei zur Zeit arbeitet, absolut eisenfrei nur zu hohen Preisen erhältlich sein werden. Man wird sich also darauf beschränken müssen, einerseits das Eisen so weit als möglich auszuschalten und andererseits dafür zu sorgen, dass das in der Seide enthaltene Eisen in die Oxydform übergeführt wird. Die Pinkbäder werden mit so viel Zinnchlorür versetzt, als zur Ueberführung des darin enthaltenen Eisenchlorids im Eisenchlorür erforderlich ist. Das Letztere wird von der Seidenfaser nicht oder nur in Spuren aufgenommen. Die Wasserglasbäder versetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd, um allenfalls vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen.

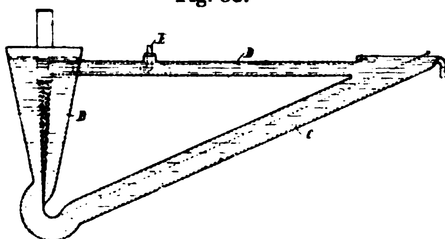
Die Fleckenbildung auf Seidenstoffen will C. F. Göhring (Text. Färbz. 1903, 68) auf die Beschwerung mit Zinnsalzen zurückführen.

Mürbewerden von Seidenstoffen bei der chemischen Wäsche. Nach Fürth (Färbz. 1903, 157) werden in letzter Zeit häufig in sog. chemischen Waschanstalten mit Benzin behandelte Seidenstoffe mürbe. Dieses tritt namentlich bei Stoffen auf, welche mit Zinnsalzen stark beschwert sind. In 12 Fällen, wo ein Mürbewerden des Stoffes, das sich manchmal sogar beim blossen Eintauchen in kaltes Benzin in wenigen Secunden zeigt, eintrat, konnte stets das Vorhandensein bedeutender Mengen von Zinn nachgewiesen werden, welches als Zinnoxyd auf der Faser niedergeschlagen war. Wenn man einem derartig mit Zinn beschwerten Stoffe auch nur geringe Mengen Kochsalz zufügt (Kochsalz ist bekanntlich im Schweiss enthalten), so wird derselbe leicht brüchig. Es beruht dies wahrscheinlich auf einer Umsetzung von Chlornatrium und Zinnoxyd in Zinnchlorür und Natronhydrat, welches letztere in der hohen Concentration, da das Benzin der Waare die bei der Appretur angewandte Fettsubstanz sofort entzieht, auf die Seidenfaser im Augenblicke seiner Entstehung zerstörend einwirken muss. Es ist also das Verwenden von Zinnsalzen beim Beschweren von Seide mit den grössten Unzuträglichkeiten verknüpft.

Das Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide von J. Duquesnoy (D. R. P. Nr. 135316) besteht darin, dass man nitrirte Cellulose in einer Mischung von Aceton, Essigsäure und Amylalkohol zur Auflösung bringt, die erhaltene Lösung in bekannter Weise zu Fäden verarbeitet und letztere denitrirt.

Spinnen von künstlicher Seide. R. W. Strehlenert (D. R. P. Nr. 143 763) empfiehlt eine Vorrichtung zum Auffangen von in ein Coagulirungsgefäss ausgepressten Textilfasern beim Spinnen von künstlicher Seide, bei welcher zwischen dem Spinntrichter *B* (Fig. 53) und der Auffangröhre *C* eine Rückleitung *D* für die Flüssigkeit angeordnet ist, zum Zweck, die an den Spinnfäden adhärirende Flüssigkeit mittels der Rückleitung in Umlauf zu versetzen und dadurch ein Mitnehmen der Spinnfäden zu bewirken. Das Zuflussrohr *E* für die Coagulirungsflüssigkeit mündet dabei derartig in die Rückleitung, dass erstere nach dem Spinntrichter geleitet wird, wodurch der Umlauf der Flüssigkeit eingeleitet und beschleunigt wird. Die Rückleitung ihrerseits mündet tangential in den Spinntrichter *B*, wodurch auch noch eine Rotation der Flüssigkeit bewirkt wird. (Vgl J. 1902, 469.)

Fig. 53.



Um den starken Glanz des künstlichen, aus Cellulose hergestellten Haares herabzumindern, behandelt R. Freerichs (D. R. P. Nr. 137 461) das Haar mit nicht trocknendem Oel und einem feinen, genügend indifferenten, geschmeidigen Pulver, z. B. Talcum. (Vgl. J. 1901, 513.)

Zur Herstellung von Collodium für Kunstseide wird nach Y. Douge (Engl. Pat. 1902 Nr. 2476) Pyroxylin nach dem Waschen und Schleudern auf Sieben ausgebreitet und im Dunkeln der freien Luft oder einem warmen Luftstrom von 25 bis 30° ausgesetzt; die Behandlung wird fortgesetzt, bis ein Gehalt von 6 bis 10 Proc. Wasser besteht. Das Lösungsmittel besteht aus Alkohol und Aether unter Zusatz von Alkali.

Mehrfarbige Gewebe, welche künstliche Faserstoffe enthalten, haben nach A. Wagner (D. R. P. Nr. 137 255) den Uebelstand, dass die mehrfarbige Wirkung, besonders bei dickeren Fäden, nur wenig hervortritt. Es rührt dies von der starken Durchsichtigkeit der künstlichen Faserstoffe her, welche die unter ihnen liegenden dunkleren Gewebefäden durchscheinen lassen, wodurch die mehrfarbige Wirkung des Gewebes beeinträchtigt wird. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, werden angefärbte oder hellfarbige undurchsichtige Körper in die Fasern während ihrer Erzeugung eingeführt, z. B. äusserst feiner Metallstaub, Bronzen, Gold, perlmutterglänzende oder irisirende Substanzen. Weisse Niederschläge, wie Calciumphosphat oder Baryumsulfat werden dadurch erzeugt, dass die beiden löslichen Bestandtheile des undurchsichtigen Körpers, z. B. lösliches Kalksalz und Natriumphosphat, auf Spinnlösung und Fällflüssigkeit vertheilt werden, so dass sich die

Abscheidung des undurchsichtigen Körpers in der Faser erst im Augenblicke der Erzeugung der Faser vollzieht.

Herstellung von Viscose nach Vereinigte Kunstseide-Fabriken (Franz. Pat. 323473 u. 323474). Um aus Viscose mittels Chlorammonium farblose Films und Fäden herzustellen, muss man die Viscoselösung reinigen, da sonst die darin enthaltenen schwefelhaltigen Nebenproducte eine störende gelbliche Färbung bewirken. Löst man 10 Th. in Viscose umgewandelte Cellulose in 1800 Th. Kalilauge (spec. Gew. 1,22) und erhitzt unter Rühren auf 60 bis 80°, so erhält man durch Fällen mit Chlorammonium klare, farblose Producte. — Beim Fällen der Viscose mit Schwefelsäure werden die Producte durch mitgefällten Schwefel gelb gefärbt. Dieses lässt sich dadurch beseitigen, dass man die gefällte Cellulose mehrmals durch 8proc. Schwefelnatriumlösung oder auch Sulfit- oder Bisulfitlösung führt. Dadurch wird das Product weiss; man wäscht dann mit warmem Wasser und trocknet.

Herstellung künstlicher Seide. Nach Ch. Stearn (Am. Pat. 1902 Nr. 716778) geht Viscose, $C_6H_9O_5$.CSSNa, in alkalischer Lösung allmählich über in $C_{12}H_{19}O_{10}$. CS . S . Na, dann in C_{18} . $H_{29}O_{15}$. CS . SNa und schliesslich $C_{24}H_{39}O_{20}$CS . SNa. Während das erste Zersetzungsproduct löslich in Wasser, Aetzalkalien und schwachen Säuren ist, indessen von Salzlösungen als gelatinöse Masse gefällt wird, ist das dritte Zersetzungsproduct unlöslich in Wasser und in Säuren, dagegen löslich in Aetzalkalien bestimmter Concentration. Dasselbe ist zur Herstellung von Fäden geeignet und zwar hat sich als Gelatinirungsflüssigkeit eine Ammoniumsulfatlösung als zweckmässig erwiesen. Die gewöhnliche Viscose geht nach etwa 7 Tagen und bei einer Temperatur von 16° in diese Verbindung über. Sollte diese Lösung zu dickflüssig sein, so kann sie mit Aetznatronlösung bis auf eine beliebige Concentration verdünnt werden.

Viscoseseide von Stearn und Bardy enthielt nach K. Süvern und F. Mach (Färbz. 1903, 54) 11 bis 11,4 Proc. Feuchtigkeit. Der Aschengehalt betrug 0,46 u. 0,58 Proc.; Schwefel war nicht vorhanden. Von Kalilauge wird die Faser nicht gelöst. Chlorzinklösung (60 g in 100 cc Wasser gelöst) zeigte in der Kälte keine Einwirkung. Beim Erhitzen der Lösung in einem Bade von conc. Schwefelsäure fing die Flüssigkeit bei 112° zu sieden an. Bei 130° waren beide Seiden noch ungelöst, die gebleichte Seide löste sich bei 145°, die ungebleichte bei 147° klar auf. — Concentrirte Kupferoxydammoniaklösung löste beide Seiden schon in der Kälte ohne Rückstand auf. Eine schwach verdünnte Lösung des Reagens löst nicht. Chemisch ist die Viscoseseide nicht von anderen Kunstseiden zu unterscheiden, wohl aber mikroskopisch. Viscoseseide ist die einzige der bisher dargestellten Kunstseiden, deren Fäden im Querschnitt scharfeckige Formen erkennen lassen. Besonders bei den gezwirnten Fäden ist dies gut sichtbar, da sind die einzelnen Fäden pflastersteinartig ohne Zwischenraum an einander gelegt.

Künstliche Seide besprach C. Herzog auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Beim Chardonnet-Verfahren befindet sich die Collodiumlösung in einem Behälter, von dem zu jeder Spinnmaschine besondere Rohrleitungen abzweigen, die in einer Anzahl Capillaren endigen, welche sich in einem kastenartigen Behälter befinden. Die durch Baumwollfilter gereinigte Collodiumlösung wird mittels Luftdruck durch die Capillaren gedrückt und tritt in Form feiner Strahlen in den mit Wasser gefüllten Behälter aus, wo sie zu feinen Cellulosefäden erstarrt. Mehrere der erstarrten Fäden werden durch einen Collector auf eine Haspel gebracht, die die Fäden aus den Capillaren heraushaspelt. Die Dicke der Fäden ist bei Verwendung der gleichen Capillaren von der Concentration der Collodiumlösung und dem Druck, unter welchem diese austritt, abhängig. Indessen können diese Arbeitsfactoren nur bis zu einem gewissen Grade verändert werden, ohne dass die Vollkommenheit der Producte darunter leidet. Die Dicke des Fadens lässt sich am besten durch die Anzahl der verwendeten Capillaren regeln. Nach einer bestimmten Zeit werden die zu Strängen aufgehaspelten Fäden von der Haspel abgenommen, getrocknet, gespult, gezwirnt und wiederum zu Strängen von bestimmter Länge gehaspelt. — Die Maschinen von Strehlenert und Grandquist ermöglichen, das Zwirnen mit dem Spinnprocess zu verbinden. Bei der Maschine von Strehlenert (Pat. 96 208, 101 844, 102 573) tritt die Collodiumlösung aus feinen Oeffnungen, die sich am Boden eines um seine Längsachse rotirenden Cylinders befinden, in einen mit Wasser gefüllten Behälter aus. Die sich hierbei bildenden Cellulosefäden drehen sich zu einem zwirnartigen Faden zusammen, der in bekannter Weise zu Strängen gehaspelt wird. — Bei der Maschine von Grandquist (Pat. 111 248 u. 111 333) sind die Capillaren zu einander in spitzem Winkel angeordnet, so dass die austretenden Fäden auf einander stossen und sich zu einem Faden vereinigen. — Nachdem die Nitrocellulosefäden so weit fertig gestellt sind, werden sie durch Behandeln mit Ammoniumsulfhydrat oder mit salzsaurer Kupferchlorürlösung (Pat. 125 392) bez. mit einer Lösung von Kupferchlorür in Alkalichlorid (Pat. 139 899) denitrirt. Da bei diesem Process die Nitrogruppen nicht vollkommen abgespalten werden, so geben diese Seiden stets die Diphenylaminreaction. Nach dem Denitriren werden die Fäden gewaschen, gebleicht und getrocknet. (Vgl. Färbz. 1903, 213.) — Bei Kupferoxydammoniakcellulose lässt man die Celluloselösung aus den Capillaren in verdünnte Säuren austreten, die Kupfer und Ammoniak zu lösen im Stande sind. Im Uebrigen werden die Fäden durch einen Collector geführt, aufgehaspelt, gewaschen, getrocknet, gespult, gezwirnt u. s. w. und schliesslich titrirt. Zum Vergleich dient der Turiner Titre, nach welchem ein Denier von 1000 m 0,01 g wiegt. — Obwohl es nahe lag, die Kupferoxydammoniakcellulose zur Darstellung von künstlichen Fäden zu benutzen, ist es Fremery und Urban erst nach Ueberwindung grosser Schwierigkeiten gelungen, dies Verfahren praktisch durchzuführen (Pat. 98 642). Beispielsweise liefern

die Glanzstofffabriken A.-G. Elberfeld nach diesem Verfahren hergestellte Kunstseide als Zwirn, Cordonnet, Stickseide u. dgl. [1]). — Die Viscose (Xanthogensäurecelluloseester) wird durch Erhitzen von Cellulose, Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff gewonnen (Pat. 70 999). Das Natronsalz der Viscose ist in Wasser in Form einer gelben, schleimigen Lösung löslich, die durch Chlorammoniumlösung unter Abscheidung von Cellulose zersetzt wird. Im Uebrigen sind die Einrichtungen dieselben, wie beim Chardonnet-Verfahren. Die vollständige Zersetzung der Viscose tritt erst beim Behandeln der Fäden mit kochender Chlorammoniumlösung ein. Zwar ist dieses Verfahren bereits seit etwa 8 bis 10 Jahren bekannt, indessen noch keine Viscoseseide auf dem Markt. — Chardonnet hatte bereits versucht, das zur Darstellung der Kunstseide verwendete Collodium zu färben, um gefärbte Fäden zu erhalten, ein Verfahren, das nur so lange anwendbar war, als die Fäden keinem Denitrirungsprocess unterworfen wurden. — Obwohl nun die Festigkeit der künstlichen Seide in nassem Zustande erheblich geringer ist, als in trockenem, so genügt sie bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln vollkommen, um dieselbe den in der Färberei üblichen Processen zu unterwerfen. Während sich die aus Nitrocellulose gewonnene Seide mit den sog. basischen Farbstoffen, wie Fuchsin, Rhodamin, Auramin u. s. w., anfärben lässt, d. h. sich wie eine thierische Faser verhält, wird die aus Kupferoxydammoniak gewonnene Seide nur nach vorherigem Beizen mit Tannin bez. Brechweinstein von den genannten Farbstoffen angefärbt, wohingegen substantive Farbstoffe leicht aufziehen, sie zeigt demnach die Eigenschaften der Baumwollfaser. Auf Grund dieses Verhaltens ist es leicht, die Herkunft einer künstlichen Seide zu ermitteln. — Neben dem Vermögen, sich leicht färben zu lassen, besitzen die künstlichen Seiden eine besondere Sperrigkeit und einen hohen Glanz, der sie zur Herstellung von Artikeln in der Besatz- und Posamentenbranche und der Damenconfection, sowie zur Anfertigung von hochglänzenden Litzen, Spitzen u. s. w. besonders geeignet erscheinen lässt. Diese Artikel werden jetzt auch auf den Jacquard-Webstühlen hergestellt. — Eine weitere Verwendung findet die künstliche Seide zu Blousenstoffen, Kleider- und Cravattestoffen, sowie zu Tapeten und Dekorationsmöbeln; auch zur Herstellung von Glühstrümpfen ist sie schon verwendet worden. — Die tägliche Production der künstlichen Seide beträgt zur Zeit etwa 2500 k im Werthe von 40 000 Mk. Der Preis der Kunstseide, der vor etwa 4 Jahren 50 Mk. für 1 k betrug, steht augenblicklich etwa auf 18 bis 20 Mk.

Zur Darstellung von Estern der Cellulose behandelt A. Wohl (D. R. P. Nr. 139 669) Cellulose in Gegenwart von Pyridin bez. einer anderen tertiären Base und eines Lösungsmittels für den darzustellenden Ester, wie z. B. Nitrobenzol, mit einem organischen Säurechlorid. 10 k geschnittene Papiermasse werden mit einer Lösung von

1) Diese Glanzstoffproducte sind sehr schön. F.

20 l Pyridin in 60 l Nitrobenzol gleichmässig in einem Rührwerke getränkt, hierzu lässt man 20 l Acetylchlorid so langsam zufliessen, dass die Temperatur 100° nicht übersteigt. Nach zweistündiger Digestion bei 80 bis 90° wird die Masse in überschüssigen Alkohol gegossen, der Rückstand ausgewaschen und getrocknet. — Oder 10 k Papiermasse werden wie oben behandelt unter Ersatz des Pyridins bez. Nitrobenzols durch 30 l Chinolin bez. 60 l geschmolzenes Naphtalin. — Oder 10 k Papiermasse werden mit einer Lösung von 25 l Pyridin oder 38 l Chinolin in 100 l Acèton übergossen, unter Rückflusskühlung 20 l Acetylchlorid allmählich zugegeben und das Gemenge 2 Stunden unter Druck auf 100 bis 110° erhitzt. Ausfällung und Reinigung des Celluloseacetats kann in diesem Falle durch Wasser ohne Anwendung von Alkohol erfolgen. — Das so erhaltene Celluloseacetat hat annähernd die Zusammensetzung des Tetraacetats, ist in Chloroform leicht, in Alkohol nicht löslich und gibt aus Chloroform feste Häutchen. — Man tränkt 10 k Papier mit einer Lösung von 40 l Pyridin in 100 l Nitrobenzol gleichmässig in einem Rührwerk und lässt langsam 30 l Benzoylchlorid zufliessen. Nach zweistündiger Digestion bei 150° wird die Masse, wie im 1. Beispiel angegeben, weiter verarbeitet. Der Rückstand, nach der Analyse ein Gemenge von Di- und Tribenzoylester, gibt feste und glänzende Häutchen aus Chloroformlösung; in Alkohol ist die Substanz nicht löslich. (Ob zu künstlicher Seide geeignet?)

Production und Verbrauch der Seide. Die Firma Chabrieres, Morel & Cp. in Lyon gibt für 1902 folgende Uebersicht:

	Production	Verbrauch
Europa.		
Frankreich	7000 hk	40000 hk
Italien	44120	10000
Schweiz	500	15500
Spanien	820	2000
Oesterreich	2040	7250
Ungarn	1150	—
Russland und Kaukasus	4000	14000
Bulgarien, Serbien und Rumänien	880	—
Griechenland und Kreta	600	150
Salonichi, Adrianopel	2000	—
Deutschland	—	28000
England	—	8000
Amerika.		
Vereinigte Staaten	—	49000
Asien.		
Brussa	4000	500
Syrien	4590	1000
Persien	3300	1650
Turkestan	8200	7000
China	112800	64350
„ Kanton	40000	20000
Japan	73000	30000
Indien	12000	14000
Tongking und Annam	10000	9000

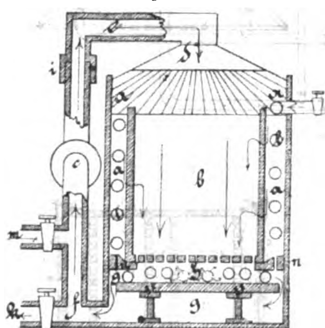
Afrika.	Production	Verbrauch
Aegypten	—	1 800 hk
Tripolis und Marokko	—	1 000
Algier und Tunis	—	750
Verschiedene Länder und nicht vertheilter Rest	—	5 960
	330 910 hk	330 910 hk

Bleicherei, Färberei, Zeugdruck.

Apparate. Kessel zum Kochen, Bleichen und Färben von Faserstoffen. Nach M. Haas (D. R. P. Nr. 144 768) sind die die Flotte im Arbeitsgut vertheilenden Zuführungsrohre für die Flüssigkeit an die Flottenzuleitung derart anschliessbar, dass sie beim Einschichten der Waare in den Kessel in völlig beliebiger Vertheilung mit zwischen die Waare gelegt werden können.

Färbevorrichtung mit in den Flottenbehälter eingesetztem Materialbehälter und ausserhalb des Flottenbehälters angeordneter Pumpe für den Flottenkreislauf. Nach J. A. Arras (D. R. P. Nr. 143 993) besitzt der Materialbehälter *b* (Fig. 54) einen durchbrochenen Boden und eine ebensolche Wandung. Sowohl zwischen den Wandungen als auch zwischen den Böden des Material- und des Flottenbehälters *b* und *a*, die beide zugleich von oben durch eine Brause *d* mit Flüssigkeit gespeist werden, ist eine Heizschlange zu dem Zwecke angebracht, die Flotte nicht nur von oben nach unten, sondern auch von der Seite aus nach unten durch das Material zu führen, sie vor ihrem Eintritt in das Material anwärmen zu können und dabei eine directe Berührung des Arbeitsgutes mit dem Heizkörper auszuschliessen.

Fig. 54.



Kessel mit Uebergussvorrichtung und Flüssigkeitspumpe zum Kochen, Färben, Bleichen, Imprägniren u. s. w. von Textilstoffen. Nach F. Gebauer (D. R. P. Nr. 143 611) sind die an die Druckleitung der Pumpe angeschlossenen Steigrohre *g* (Fig. 55) für die Flüssigkeit durch eine mittels Dampf heizbare, central im Kessel angeordnete Kammer geführt. Diese Kammer ist von einem Mantel *k* mit Durchbrechungen umgeben, der das Arbeitsgut vor Verbrennung schützt und der in Verbindung mit einem das Arbeitsgut von der Kesselwandung *a* trennenden gelochten Mantel eine radiale Bewegung der Flüssigkeit durch das Arbeitsgut gestattet.

Vorrichtung zum Färben mit kreisender Flotte. Nach S. Fels (D. R. P. Nr. 142 695) geschieht die Einführung der Ver-

stärkungsflotte in die Flottenleitung an zwei Stellen *A* und *B* (Fig. 56), die sich vor der Einmündung der Flottenleitung in jeden der beiden Bottiche *a*, *b* befinden.

Vorrichtung zum Färben, Imprägniren, Bleichen und Waschen von Textilstoffen mit kreisender Flotte in um eine wagrechte Achse wendbarem Materialbehälter. Nach P. Schirp (D. R. P. Nr. 142 696) sind die zur Drehachse des dreitheiligen Materialbehälters *1* (Fig. 57) parallelen Wände *26* des Flottenbehälters *2* ganz oder theilweise umklappbar angeordnet, um bei möglichst grosser Höhe

Fig. 55.

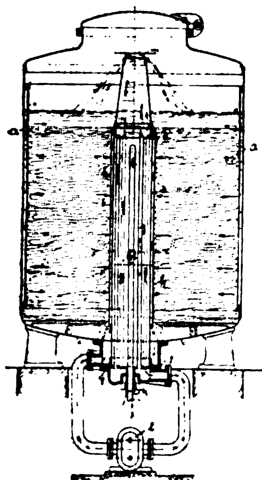


Fig. 56.

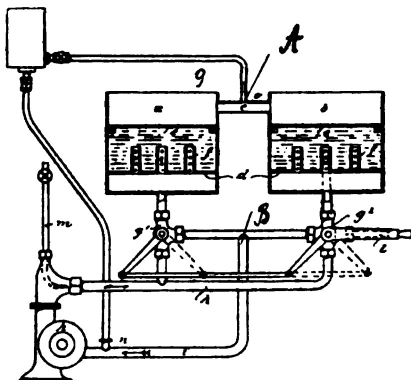
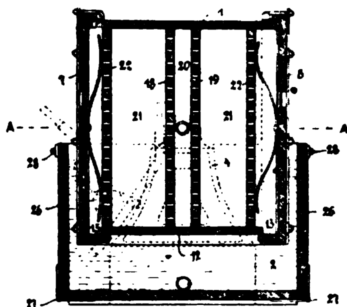


Fig. 57.



und geringer Weite des Flottenbehälters und damit grosser Eintauchtiefe des Materialbehälters sowie geringer Verdampfungsoberfläche das Wenden des Materialbehälters vornehmen zu können.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 142 697) ist der Materialbehälter auf einem Fahrgestell angeordnet. Zur Ausfärbung der Waare kann er in den mit ausklappbaren oder wegnehmbaren Wänden versehenen Flottenbehälter ein-, zum Ein- und Auspacken der Waare dagegen aus diesem ausgefahren und in eine feststehende Hebe- und Wendevorrichtung gebracht werden.

Vorrichtung zum Behandeln von Textilmaterialien mit kreisenden Flüssigkeiten. Nach H. Gümbel (D. R. P. Nr. 143 613) ist zur Erzielung eines Ueberdrucks in dem Material bei jeder Bewegungsrichtung der Flüssigkeiten parallel zu den das Material

haltenden beiden Wandungen *a*, *b* (Fig. 58) aber ausserhalb des Packungsraumes eine dritte Wandung *g* angebracht, die theils mit Lochungen, theils mit verschliessbaren Oeffnungen versehen ist. Die Lochungen in den drei Wandungen sind so bemessen, dass die Summe der Lochungen in der Wandung *g* kleiner ist als die der ihr abgewendeten Wandung *a* und die Summe der Lochungen dieser Wandung auch kleiner ist als die der mittleren Wandung *b*.

Vorrichtung zum Färben u. s. w. von Textilmaterialien mit kreisender Flotte. Nach C. Wolf (D. R. P. Nr. 141 393) ist der Behandlungsbehälter *a* (Fig. 59) für mehrere, übereinander liegende Materialträger eingerichtet. Ueber jeden Träger *d* in dem Behälter *a*

Fig. 58.

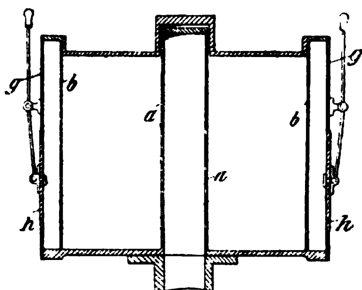


Fig. 59.

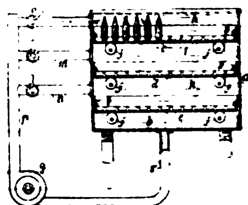
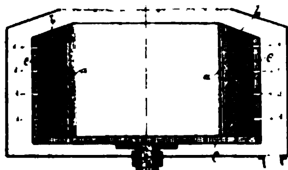


Fig. 60.



mündet ein besonderes absperrbares Ein- bez. Ausflussrohr *m* für die Flotte, um diese stets im gleichen Verhältniss zur Menge des Fasermaterials verwenden zu können, gleichviel ob eine oder mehrere Materialträger in Benutzung genommen werden.

Schleudermaschine zum Behandeln von Textil- und anderen Materialien mit Flüssigkeiten u. s. w. Nach B. Cohnen (D. R. P. Nr. 142 768) wird concentrisch zum Trommelmantel innerhalb desselben ein gelochter zweiter Mantel von einem nicht gelochten Zwischenboden getragen. Durch das eingeführte, an letzterem anliegende Material erfolgt so eine Theilung der Trommel in drei Räume: den inneren Flüssigkeitsraum *a* (Fig. 60), den mittleren oder Materialraum *b* und den äusseren Flüssigkeitsraum *c*.

Schleudermaschine für Färberei- und ähnliche Zwecke. Nach J. Skoupil (D. R. P. Nr. 136 317) ist der Trommelmantel *c* (Fig. 61) mittels schräg gestellter, schneideartiger Speichen *b* an der horizontalen Welle befestigt, um den Wiedereinlauf der ausgeschleuderten Flüssigkeit in die Trommel zu fördern.

Vorrichtung zum Bäuchen von Geweben in breitem Zustande für die Bleiche. Nach F. Gebauer (D. R. P. Nr. 135 696) werden die Gewebelagen des haspelartig gebildeten Wickels *W* (Fig. 62) durch parallel zur Wickelachse eingelegte Stangen *a* aus einander gehalten und durch verschiebbare Druckwalzen *d* bei der Drehung des Gewebewickels in radialer Richtung gepresst.

Kötzer-Färbevorrichtung für Schaumfärberei. Nach R. Fischer (D.R.P. Nr. 135 697) ist ein im Flottenbehälter *a* (Fig. 63) heb- und senkbar angeordneter Aufsteckrahmen *f* für die Kötzer mit

Fig. 61.

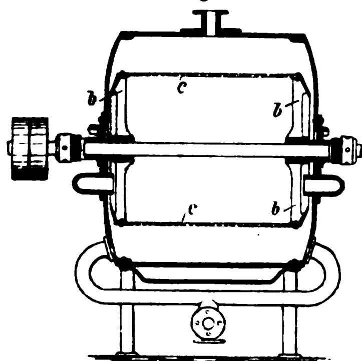


Fig. 62.

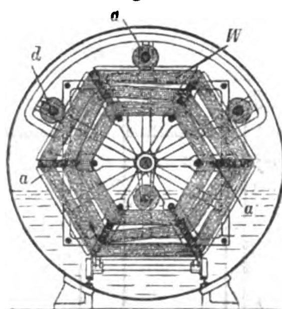
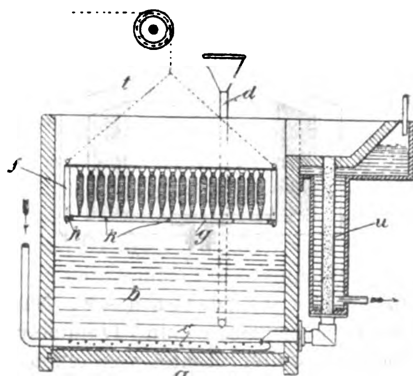


Fig. 63.



einer Deckplatte versehen, die zum Durchlass des Flottenschaumes gelocht und mit nach unten mündenden Trichtern ausgerüstet ist. Auf die Hälse dieser Trichter werden die gegebenenfalls von einem den Boden des Rahmens bildenden Drahtgitter o. dgl. gestützten Kötzer mit ihren gelochten Hohlspindeln gesteckt. Es wird somit nach dem Senken des beschickten Rahmens in die Flotte dieser und nach Herausheben des Rahmens aus der Flotte dem Farbschaum ein Eindringen in das Innere der Kötzer gestattet. Dabei werden die Kötzer getrennt von einander gehalten und dadurch ein gleichmässig gefärbtes, unbeschädigtes Färbegut erzielt.

Vorrichtung zum Färben von Strähngarn durch Umziehen desselben in der Flotte und Ausquetschen. Um nach H. Bleibtreu (D. R. P. Nr. 139 618) Strähngarn, das durch Umziehen desselben in der Flotte gefärbt werden soll, im Vacuum zu färben, ist der allseitig

geschlossene Waarenbehälter mit einem Flottenbehälter in Verbindung gebracht, aus welchem die Flotte nach dem Luftleermachen des Waarenbehälters mittels eines Kolbens in den letzteren gedrückt wird, während sie unter Verdrängung des Kolbens wieder in den Flottenbehälter zurückströmt, wenn dieser luftleer gemacht wird.

Maschine zur Behandlung von Strähngarn mit Flüssigkeiten. Nach Briem & Koch (D. R. P. Nr. 139451) wird das Strähngarn *S* (Fig. 64) von Walzenpaaren getragen; deren Zapfen ihre Stützung in den Augen von zwei in lothrechten Ebenen umlaufenden endlosen Kettenpaaren *A*, *B* finden. Von diesen Kettenpaaren werden die Strähne, gegebenenfalls unter Streckung und Umzug der Strähne, selbstthätig durch die Flüssigkeitsbäder geführt und nach der Behandlung durch Vergrösserung des wagrechten Abstandes der Ketten selbstthätig abgelegt.

Drehbarer Garnträger mit radial stehenden, auswechselbaren Garnrahmen für Vorrichtungen zum Bäuchen u. s. w. von Strähngarn. Zum Zwecke des leichten Aufbringens der Garnsträhne auf die Rahmen *A* (Fig. 65 und 66) bestehen diese nach F. Gebauer

Fig. 64.

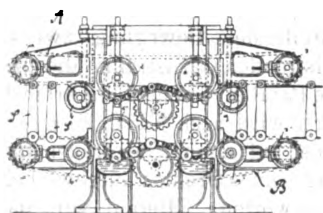
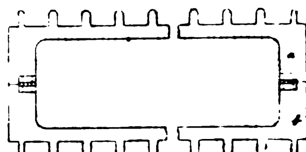


Fig. 65.



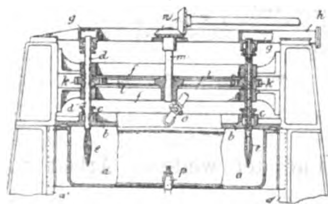
Fig. 66.



(D. R. P. Nr. 140372) aus zwei gelenkig verbundenen Theilen *a*, *b*, welche nach Entfernung aus dem Garnträger auf einander gelegt werden können.

Vorrichtung zum Behandeln von Garnen in Kötzer- und Spulenform mit Flüssigkeiten. Nach J. Major und Th. Wood (D. R. P. Nr. 139039) sind die Tragspindeln *d* (Fig. 67) für die Garnkörper in bekannter Weise hohl ausgebildet und an eine Flüssigkeitszuleitung angeschlossen, so dass die Flüssigkeit durch Fliehkraftwirkung durch den Garnkörper getrieben wird. Sämmtliche Spindeln *d* ragen in ein gemeinsames Flottenzuleitungsrohr *g*, von welchem aus die unter Druck zugeleitete Flotte in das Innere der Garnkörper und von hier aus durch Fliehkraftwirkung in den Flottenbehälter *a* gelangt.

Fig. 67.



Ausrückvorrichtung für die einzelnen Garnträger von Maschinen zur Behandlung von Strähngarn nach J. Krückels (D. R. P. Nr. 136 674).

Herstellung gefärbter oder gebleichter Garne. Nach Hartmann & Cp. (D. R. P. Nr. 143 992) wird das von der Karde (Krempel) ablaufende Faserband, um seine Verdrehung zu verhindern, mit entsprechender Spannung unmittelbar von seiner Karde in Kreuzwickelform gebracht, in dieser Kreuzwickelform gefärbt oder gebleicht und getrocknet und alsdann dem weiteren Spinnprocess unterworfen.

Vorrichtung zum Färben, Bleichen, Trocknen, Mercerisiren u. s. w. von in Kegelspulenform aufgewickelten Garnen. Nach J. Schmitt (D. R. P. Nr. 138 893) wird das Garn von Hülsen getragen, deren dem cylindrischen Theil der Spulen entsprechender Theil *k* (Fig. 68) mit Durchlochungen von gleichem Durchmesser versehen ist, während die den kegelförmigen Enden der Spulen entsprechenden Theile *a*, *b* der Hülsen Durchlochungen von abnehmendem Durchmesser besitzen, zum Zwecke, die Menge und den Sättigungsgrad der durchziehenden Flotte entsprechend der Stärke der Schichten zu regeln.

Maschine zum Mercerisiren von Strähngarn mit fortschreitenden, sich drehenden und ihren Abstand ändernden Garnwalzen. Nach F. Shumann (D. R. P. Nr. 135 695) werden die Garnwalzen von Wagen getragen, bei deren fortschreitender Bewegung zwecks Spannung und Entspannung der zu mercerisirenden Garnsträhne die eine Garnwalze gegen die andere selbstthätig eine Parallelverschiebung erfährt.

Zum Mercerisiren von Vorgarn wird nach Th. C. Schiefner (D. R. P. Nr. 141 623) das Vorgespinnst auf einen Garnträger mit durchlöcherten Wandungen ohne Aenderung seines Drahtes aufgewickelt und mit diesem einem Kochprocess unterworfen. Hieraus wird das Vorgespinnst mit dem Garnträger in das Mercerisirbad gebracht, um

Fig. 68.

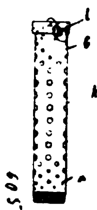
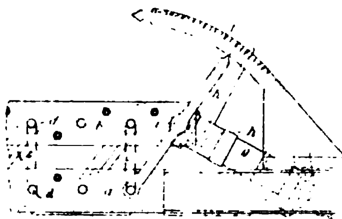


Fig. 69.



alsdann auf dem Garnträger getrocknet und der weiteren Arbeit zugeführt zu werden.

Streckvorrichtung für Strähngarn, insbesondere für mercerisirte Garne und Seide. Nach R. Lohe (D. R. P. Nr. 143 612) sind die die Strähne aufnehmenden Garnwalzen *d* (Fig. 69) in

zwei von einander getrennten Rahmen gelagert. Der eine Rahmen *b* ist beweglich und gegen den feststehenden zweiten Rahmen *a* durch in der Ruhelage schräg stehende Lenkerstangen *c*, deren Achsenabstand grösser ist als der der Garnwalzen in der gleichen Stellung, so abgestützt, dass er bei seiner Verschiebung von dem festen Rahmen abschwingt und dass damit eine Erweiterung des Garnwalzenabstandes erfolgt.

Färbevorrichtung für Kleider, Hutstumpen, Handschuhe, Strümpfe u. s. w. mit in den Färbetrog eingebautem Flottenmischraum von O. Gieser (D. R. P. Nr. 140 251). — Gewebeführung für Breitfärbemaschinen mit umlaufendem Gewebe nach F. W. Bündgens (D. R. P. Nr. 139 801).

Waschmaschine von O. Roesler (D. R. P. Nr. 140 483), — W. Altenkamp (D. R. P. Nr. 141 591), — C. A. Heinemann (D. R. P. Nr. 143 022).

Kalander zur Erzeugung von Seidenglanz auf Geweben. Nach H. v. Harrtaus (D. R. P. Nr. 144 695) sind in dem Kalander zwei mit Riffelgravur versehene Metallwalzen so angeordnet, dass sie mit einer und derselben elastischen Walze zusammenarbeiten. Das Gewebe wird um die Walzen dieses Systems so herumgeleitet, dass die Metallwalzen nach einander auf das erstere einwirken.

Vorrichtung zum Trocknen von Strähngarnen von G. Leusch (D. R. P. Nr. 139 620). — Trocknen von Geweben nach O. Fritze (D. R. P. Nr. 138 788). — Trocknen von Stoffbahnen in Hängefalten nach Th. Walsh (D. R. P. Nr. 142 698).

Maschine zur Herstellung von durchmustertem Linoleum mittels Musterwalzen. Nach E. Voigt (D. R. P. Nr. 140 252) besteht der Mantel der Musterwalzen aus einzelnen Theilen, welche abnehmbar sind, so dass die dem jeweilig herzustellenden Muster entsprechenden Formen durch planmässige Anordnung der einzelnen Manteltheile gebildet werden können.

Verfahren zur Herstellung von Linoleum. Nach Angabe der Bremer Linoleumwerke Delmenhorst (D.R.P. Nr. 135 699) werden Deckmasseschichten, welche aus Deckmassen verschiedener Korngrössen bestehen, die mit Bindemitteln verschiedener Beschaffenheit gemischt sind, unter verschiedenem Druck und nach einander auf den Unterlagstoff aufgetragen. Das so gewonnene Product wird dann zu einem einheitlichen Belag zusammengepresst.

Verfahren zur Herstellung von durchgehend gemasertem Linoleum o. dgl. Nachdem die Linoleumbahn um die erste Presswalze herumgegangen ist, wird nach demselben Linoleumwerke (D. R. P. Nr. 144 242) die durchgewärmte Deckmasse wieder vom Unterlagegewebe abgestrichen und erst an der Druckstelle beider Presswalzen mit dem Unterlagegewebe wieder vereinigt.

Herstellung von durchgehend gemasertem Linoleum o. dgl. Nach L. W. Seeser (D. R. P. Nr. 136 408) werden auf dem Unterlagstoff vor dem Auftragen der verschieden farbigen Deck-

masse Erhöhungen angebracht, die beim Aufwalzen oder Aufpressen der Deckmasse ein Verziehen der letzteren so herbeiführen, dass durchgehende maserartige Zeichnungen im Belag entstehen.

Herstellung von holz- oder dielenähnlich aussehendem, durchgehend gemustertem Linoleum o. dgl. Nach Seeser (D. R. P. Nr. 136 833) werden bei der Zuführung der mehrfarbigen Linoleummasse zum Pressen oder Walzen in die Masse scheidewandartige Platten, Stege o. dgl. eingelegt, durch welche die Masse aus einander gedrängt wird. Darauf werden durch die Presswirkung die getrennten Massetheile wieder zusammengedrängt, wodurch an diesen Stellen ährenähnliche, holzmaserartig aussehende Streifungen in dem Belag entstehen.

Herstellung von durchgehend gemustertem Linoleum o. dgl. Nach Seeser (D. R. P. Nr. 136 834) wird das Verfahren vermittels des Walzenpressens ausgeführt; es besteht in einer Ausgleichvorrichtung, zweier die Deckmasse einschliessender Stoffbahnen und des Gebrauchs der Unterseite des Pressgutes als Belagsoberseite. Die Anwendung dieser Mittel geschieht in der Weise, dass die nach Maassgabe des Musters auf die untere Stoffbahn in bekannter Weise aufgetragene verschieden gefärbte Deckmasse mit der Bahn zunächst unter der Ausgleichvorrichtung durchgeführt und dass alsdann der Masse die mit ihr durch die Walzen laufende zweite Stoffbahn in bekannter Weise zugeführt wird.

Herstellung von Linoleum. Nach K. Köster (D. R. P. Nr. 143 023) wird auf das Unterlaggewebe Leinöl aufgetragen, in dieses eine entsprechende, das Oel aufsaugende Menge der festen Deckmassestoffe eingestreut und das erhaltene Product getrocknet, um so die Deckmasse unmittelbar auf der Unterlage selbst zu erzeugen und mit derselben in feste Verbindung zu bringen. Das Auftragen der Deckmasse erfolgt dabei in so vielen Schichten über einander bis die erforderliche Dicke der Deckmasse erreicht ist.

Vorrichtung zur Herstellung durchgemusterten Linoleums aus gekörnter Deckmasse. Nach P. Blaubach (D. R. P. Nr. 142 613) werden eben so viele Formen angewendet, als Farbentöne vorhanden sind. Die Formen werden auf eine Unterlage gestellt und wandern mit dieser ruckweise durch die Maschine oder Linoleumpresse unter Schablonen hindurch. Während dieses Hindurchwanderns durch die Maschine werden sie mit der gefärbten Deckmasse gefüllt.

Schablone zur Herstellung von Linoleummosaik aus gekörnter Deckmasse. Nach C. H. Scott (D. R. P. Nr. 139 831) sind die Durchbrechungen der Schablone mit einer scharfen, über die Auflagefläche vorstehenden Schneidkante versehen, um beim Niederdrücken der Schablonenplatte auf die beim vorhergehenden Arbeitsgang auf den Unterlagstoff aufgebrachte Deckmasse alles über den Umriss des Musters hinausragende Material abzuschneiden und beim

Füllen der Durchbrechungen mit gefärbter Deckmasse und nachherigem Zusammenpressen scharf begrenzte Muster zu erhalten.

Zur Herstellung von Lincrusta-Tapeten, -Buchdeckeln, -Mappen u. dgl. mit zweierlei Naturmustern wird nach A. Rahm (D. R. P. Nr. 140 136) dem nach dem einen Naturmuster gefärbten Lincrustabrei eine den beiden Naturmustern entsprechende Oberfläche durch eine einzige Pressung verliehen, worauf diejenigen Oberflächentheile, welche das andere Naturmuster zeigen sollen, mit einem entsprechenden Farbüberzug versehen werden.

Aluminiumbronze zur Herstellung von Rackeln. Nach Vogt & Cp. (D. R. P. Nr. 146 985) haben Untersuchungen mit Aluminiumbronze gezeigt, dass durch Zusatz von Blei und Mangan zur Aluminiumbronze eine Legirung von besonderer Härte, Bruchfestigkeit und Säurebeständigkeit erhalten wird. Die aus dieser Legirung hergestellten Rackeln haben den Stahlrackeln gegenüber den ganz bedeutenden Vortheil, dass sie bei ihrer stahlähnlichen Härte und Elasticität viel säurebeständiger sind als jene. Die Legirung hat folgende Zusammensetzung:

Kupfer	86	bis	89	Proc.
Aluminium . . .	12,5	„	7,5	„
Blei	1	„	2	„
Mangan	0,5	„	1,5	„

Das Kupfer (86 bis 89 Proc.) wird geschmolzen und dann gar gestellt. Hiernach wird dem Kupfer die erforderliche Menge Phosphor (0,5 Proc.) in Form von Phosphorkupfer und alsdann 1 bis 2 Proc. reines Blei und 12,5 bis 7,5 Proc. Aluminium zugesetzt. Der flüssigen Masse wird vor dem Ausgiessen noch 0,5 bis 1,5 Proc. Mangan zugegeben. Wird in der Legirung weniger Blei und Mangan verwendet, so muss derselben mehr Aluminium zugesetzt werden.

Bleicherei. Chlorbleiche. Nach G. J. Atkins (D. R. P. Nr. 139 833) werden die zu bleichenden Stoffe der Einwirkung von ununterbrochen entstehendem Chlor ausgesetzt, indem man das Chlor aus einem Gemische von Chlorat oder Perchlorat oder einem Gemenge beider und Chlorid mittels Säuren oder Salze in Gegenwart der zu bleichenden Stoffe entwickelt. An Stelle der fertigen Chlorat- oder Perchlorat-Chloridgemische können Flüssigkeiten verwendet werden, welche, wie z. B. Seewässer, Kochsalzlösungen u. dgl. Chlorsalzlösungen der Elektrolyse unter den bekannten Bedingungen, bei welchen neben unverändertem Chlorid als Endproducte Chlorat oder Perchlorat oder auch beide entstehen, unterworfen gewesen sind. Beispielsweise werden in 50 bis 100 *l* 20proc. Schwefelsäure 5 k Kochsalz aufgelöst und die Lösung mit etwa 1 k Natriumchlorat versetzt. In diese mit Wasser verdünnte Lösung werden die zu bleichenden Stoffe getaucht und unter Schwenken darin belassen, bis das durch die eintretende, im Sinne der Gleichung: $R'ClO_3 + 5 R'Cl + 3 H_2SO_4 = 3 R'_2SO_4 + 3 H_2O + 6 Cl$ verlaufende Reaction entstehende Chlor seine bleichende Wirkung auf

die Stoffe genügend ausgeübt hat. Die gebleichte Waare wird nacher gewaschen und wie üblich behandelt.

Eisenflecke, welche bei der Leinenbleiche durch Hypochlorite entstehen, haben nach L. Dobbin und A. White (J. Chemical 1903, 131) meist eine Schwächung des Gewebes zur Folge. Zur Entfernung derselben soll man dieselben erst mit verdünnter Säure, dann mit Hypochlorit behandeln.

Zum Chloren von Wollenstoffen wird ein Holzbottich, welcher passend mit Führungswalzen oder Haspel versehen ist, mit reinem Wasser gefüllt, dieses auf 75 bis 100°, je nach der Dichte des Stoffes, erwärmt und auf 50 k Waare 2 bis 2,5 k Schwefelsäure 66° Bé. zugesetzt. Bei Filzen oder starken Geweben muss der Zusatz an Schwefelsäure entsprechend erhöht werden. Bei dieser Temperatur behandelt man den Stoff etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde, worauf die Säure in der Regel vollständig absorbirt ist. Nach dem Säuern kommt die Waare direct in das Chlorbad. Man rührt 5 k Chlorkalk mit 250 *l* kaltem Wasser an, zieht nach einiger Zeit die klare Lösung vom Bodensatz ab, behandelt letzteren nochmals in frischem Wasser, zieht wieder ab und mischt beide Lösungen in dem eigentlichen Chlorbottich. Man geht mit der gesäuerten Waare in das auf 20 bis 25° zu erwärmende Chlorbad und treibt auf Kochhitze. Die unterchlorige Säure zieht vollständig auf die Waare, so dass letztere erforderlichenfalls in demselben Bad gleich gefärbt werden kann. — Leichte Stoffe können auch in einem Bad gesäuert und gechlort werden. Man setzt dem Bad die oben angegebene Menge Schwefelsäure zu, zieht $^1/_2$ Stunde bei 70 bis 80° um, bis das Bad nicht mehr sauer reagirt, schlägt auf, lässt einen Theil der Flotte ab, gibt die kalte Chlorkalklösung zu und setzt nach Erforderniss kaltes Wasser nach, um das Bad auf 20 bis 25° zu bringen, geht mit der Waare wieder ein und zieht um unter Steigerung der Temperatur bis auf Kochhitze. Nach dem Chloren wird gewaschen und getrocknet. — Soll das Chloren als Vorbereitungsoperation für den Druck ausgeführt werden, so werden Chlorkalk und Säure, in diesem Falle aber Salzsäure, dem Bad zugleich zugesetzt, und zwar rechnet man auf 1 Stück leichter Waare von etwa 50 m $^1/_2$ *l* Chlorkalklösung 8° Bé. und 400 cc Salzsäure 19° Bé. Man gibt 2 Durchzüge, wäscht gut und trocknet. (Deutsch. Wollengew. 1903.)

Beim Bleichen von Wolle und Seide mittels Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger Lösung ist es nach Gebr. Flick (D. R. P. Nr. 130 559) praktisch unmöglich, rein weisse Webfasern zu erhalten, weil diese nach der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd stets noch einen Stich ins Gelbliche behalten. Um auch diesen zu beseitigen, pflegte man bisher die Fasern mit einer verdünnten Lösung eines wasserlöslichen blauen bez. bläulichen oder violetten Farbstoffes zu behandeln, welcher den gelblichen Schein verdeckte und als Complementärfarbe der Faser ein rein weisses Aussehen verlieh. Leider ist diese weisse Farbe nicht beständig, da die Faser, mit heissem Wasser behandelt, sehr schnell

wieder den gelblichen Schein annimmt. Vermuthlich wird dies dadurch verursacht, dass die auf dem gelblichen Untergrund der Faser aufsitzende blaue bez. bläuliche Farbe nicht fixirt ist und daher durch Behandlung mit heissem Wasser gelöst wird, wodurch der verdeckte gelbe Stich der Faser wieder zum Vorschein kommt. — Wenn man aber diese Maassnahmen in anderer Reihenfolge vornimmt, indem man vor der Behandlung der Faser mit Wasserstoffsuperoxyd dieselbe mit einer verdünnten Lösung eines bläulichen Farbstoffes behandelt und darauf diese ganz schwach angebläute Faser in gleicher Weise der bleichenden Wirkung eines Wasserstoffsuperoxydbades unterwirft, so erhält man eine keinen Stich ins Gelbliche zeigende Faser, deren rein weisse Farbe auch bei der darauf folgenden Behandlung mit heissem Wasser beständig bleibt. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass die für die Vorbehandlung der Faser benutzte bläuliche Färbung durch die nachfolgende Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd fixirt wird, so dass sie gegen die Einwirkung von heissem Wasser unempfindlich bleibt. — Im Grossen wird das Verfahren in der Weise ausgeübt, dass man die zu bleichende Wolle oder Seide mit einer verdünnten Lösung eines bläulichen Farbstoffes, z. B. Säureviolett, Alkaliblau u. dgl., behandelt, bis die Faser einen ganz schwachen bläulichen Schein angenommen hat. Die vom überschüssigen Wasser befreite Webfaser wird sodann in eine angesäuerte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von üblicher Concentration (10 bis 12 Volumproc.) gebracht, die Lösung neutralisirt und darin 4 bis 5 Stunden liegen gelassen. Die Fasern werden nun aus diesem Bleichbade herausgenommen, ausgequetscht und in üblicher Weise weiter behandelt. Sie zeigen eine rein weisse Farbe von grösster Lebhaftigkeit und zeichnen sich bei dem darauf folgenden Färben oder Bedrucken durch einen besonderen Glanz der aufgetragenen Farben aus. — Bei dieser Behandlung erzielt man auch eine beträchtliche Ersparniss an Wasserstoffsuperoxyd, da gegenüber dem alten Verfahren, welches auf 100 k Wolle etwa 80 k Wasserstoffsuperoxyd erfordert, hier für die gleiche Menge Wolle nur etwa 20 bis 25 k Wasserstoffsuperoxyd von derselben Concentration erforderlich sind.

Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd. Die Elektrochemische Fabrik Natrium in Frankfurt stellt in einem Rundschreiben folgende Berechnung auf:

10 k Natriumsuperoxyd à 2,50 Mk. für 1 k . .	25,00 Mk.
13 „ Schwefelsäure à 7,25 Mk. für 100 k . .	0.95 „
zusammen	25,95 Mk.

für 10 hl des 1proc. Natriumsuperoxyd-Bleichbades.

Wachtel (vgl. J. 1900, 485) behauptet, dass 500 k Natriumsuperoxyd ihrem Wirkungswerthe nach etwa 62 hk 10 Vol. Wasserstoffsuperoxyd entsprechen. Das ist unrichtig. Wasserstoffsuperoxyd von 10 Vol. hat nur einen Gehalt von 1,33 Proc. Sauerstoff. Natriumsuperoxyd hat theoretisch einen Gehalt von 20,5 Proc. verwerthbarem Sauerstoff, was mit 95 Proc. im Gehalt gerechnet einem Nutzwerth von

19,5 Proc. Sauerstoff entspricht. Natriumsuperoxyd ist also mehr als 14mal so stark als Wasserstoffsuperoxyd. Somit

500 k Natriumsuperoxyd gleich 6500 k Wasserstoffsuperoxyd.	
500 k Natriumsuperoxyd	1250,— Mk.
Schwefelsäure (50mal 13 k) 650 k	47,10 „
zusammen	1297,10 Mk.
6500 k Wasserstoffsuperoxyd	1625,— „
Differenz zu Gunsten des Natriumsuperoxyds auf dieses Quantum	327,90 Mk.

Billigerweise muss aber in Betracht gezogen werden ein viel niedrigerer Preis von Wasserstoffsuperoxyd. Geht man mit demselben herunter bis auf 21 Mk. für 1 k, so erhält man: 6500 k gleich 1365 Mk., gegenüber 1297,10 Mk. für Natriumsuperoxyd, also immer noch eine Differenz zu Gunsten des letzteren von 67,90 Mk. auf obigen Posten.

Die Bestimmung des Bleichegrades weisser Faserstoffe bespricht G. Ambühl (Chemzg. 1903, 792). Die Bestimmung der im gebleichten Gewebe noch zurückgebliebenen ätherlöslichen Stoffe: Baumwollwachs, Harz, Fett und Fettsäuren ermöglicht eine Beurtheilung des Bleichegrades. Erforderlich ist hierfür, dass man mit einem vollständig reinen Aether, der ohne jede Spur eines festen Rückstandes verdunstet, und mit Apparaten arbeitet, welche jede Verunreinigung durch organische Stoffe ausschliessen. Zu diesem Zwecke destillirt man den käuflichen Aether, nachdem er über Chlorcalcium vorgetrocknet worden ist, über Stücken desselben Materials und metallischen Natriums aus einem Destillirapparate, dessen Rundkolben mittels Quecksilberzelle mit dem Kühler verbunden ist, an welchen Aufsatzbogen und Destillirschnabel aus Glas angeblasen sind; jede Verbindung durch organisches Material, Kautschuk oder Kork, ist dadurch ausgeschlossen, und es kann aus diesem Apparate ein vollständig reiner extractfreier Aether abdestillirt werden. — Für die Extraction verwendet man Abschnitte der zu untersuchenden weissen Textilproducte im Gewicht von 15 bis 18 g, gewöhnlich im lufttrockenen Zustande. Der zusammengerollte Abschnitt wird ohne Hülse in den Soxhlet'schen Heberapparat gebracht und während $2^1/_2$ Stunden mit trockenem reinen Aether extrahirt. Die Extractionskölbchen, von denen je 4 Stück an einem Heberapparat eingeschliffen sind, und die des ruhigen Siedens wegen stets mit 2 Glasperlen beschickt und gewogen werden, gelangen behufs Trocknung des geringen Aetherextractes (0,003 bis höchstens 0,03 g) während 1 Stunde in den Lufttrockenschrank (100 bis 102°), nachdem der Aether mittels Gummibläsers gehörig ausgeblasen worden ist. — Der Fettgehalt geht bei tadellos gebleichten dünnen Baumwollgeweben von 1 bis 1,5 Proc. der rohen Waare auf 0,01, selbst 0,008 Proc. hinunter. — Ambühl bezeichnet im Industriebezirk St. Gallen weisse Stickereien als prima oder erstklassig gebleicht, wenn der auf obige Art ermittelte Fettgehalt nicht mehr als 0,025 Proc. des Stoffgewichtes beträgt. Gebleichte Gewebe mit mehr als 0,04 Proc. ätherlöslichen Stoffen dürfen als nicht

genügend gebleicht bezeichnet werden. Im Allgemeinen stimmt der analytische Befund mit dem Aussehen der gebleichten Gewebe überein, wenn nicht, was selten geschieht, der Bleicher durch nachträgliche Bläuung den gelben Schimmer ungenügend gebleichter Waare zu verdecken sucht; doch muss zugegeben werden, dass die richtige Probefassung bei dieser Waare eine schwierige Sache ist. Es kann vorkommen, dass aus einem Posten Stickereien, welche mit einander die gleichen Bleicheoperationen durchgemacht haben, einzelne Abschnitte sich als tadellos, andere als mangelhaft gebleicht herausstellen, und ein richtiges Bild vom Bleichegrade einer Partie erhält man nur dann, wenn von verschiedenen Einheiten kleinere Stücke von einigen Grammen abgeschnitten und zu einer Probe vereinigt werden. — Ein zweites Kriterium, ob ein gebleichtes Gewebe den gewünschten Reinheitsgrad erlangt hat, bildet die Bestimmung der an Kalk gebundenen Fettsäuren oder der Kalkseifen. Es ist für die Bleichereien, welche mit sehr kalkreichem Wasser arbeiten müssen, eine schwierige Aufgabe, die Bildung von schwerlöslichen Kalkseifen auf den halbgebleichten Stoffen zu vermeiden, und diesen Rückständen schreiben die Bleicher zumeist das Vergilben der Waare auf dem Lager zu. — Man bestimmt die gebundenen Fettsäuren in folgender Weise. Der durch Aetherextraction entfettete Abschnitt wird während $^1/_2$ Stunde in verdünnte Salzsäure (5proc.) eingelegt, nachher mit reichlichem destillirten Wasser ausgewässert, getrocknet und wiederum mit Aether extrahirt. Die erhaltenen Fettsäuren werden getrocknet und gewogen, in warmem Alkohol gelöst und unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{10}$-Lauge titrirt. Die durch Wägung und Titration (als Stearinsäure berechnet, 1 cc $\frac{n}{10}$-Lauge = 0,0142 g Fettsäure) gefundenen Werthe stimmen meistens annähernd, oft genau überein. Tadellos ausgewaschene, von Seiferückständen möglichst befreite, gebleichte Textilstoffe liefern nach dieser Methode 0,03 bis 0,04 Proc. Fettsäuren. Man beanstandet die Waare als ungenügend ausgewaschen, wenn sie mehr als 0,08 Proc. Fettsäuren enthält, und als absolut mangelhaft, wenn die Zahl auf 0,12 Proc. und höher ansteigt. Ein drittes Kriterium liefert die Bestimmung des Aschengehaltes. Durch die Bleichung vollständig in Cellulose übergeführe Baumwolle sollte frei von Mineralstoffen sein; dieser Grad der Reinheit wird aber niemals erreicht; selbst die bestgebleichte weisse Textilwaare liefert noch 0,03 bis 0,05 Proc. einer weissen, aus Calciumcarbonat und Silicaten bestehenden Asche. Je mehr Kalkseife auf dem Gewebe zurückgeblieben ist, desto höher steigt im Allgemeinen auch der Aschengehalt an. Bei dieser Veraschung tritt dann auch eine erfolgte Bläuung mit Smalte in die Erscheinung, deren Glassplitterchen auf dem Grunde der Platinschale deutlich zu erkennen sind; ebenso deutet ein starker Eisengehalt der Asche auf rostige Sticknadeln oder Bohrer an der betreffenden Stickmaschine, und nicht selten lassen sich an einem Eisenoxydskelett der Asche die zierlichen Formen der Stickerei noch erkennen. Diese drei quantitativen Bestimmungen: 1. freies Fett, 2. gebundenes Fett oder

Fettsäuren, 3. Asche, liefern zusammen ein Bild des Bleichegrades und gestatten ein Urtheil über die erzielte Reinigung. Selbstverständlich prüft man in einzelnen Fällen, wenn eine solche Frage besonders gestellt wird, oder wenn das Aussehen der Waare einen derartigen Fehler vermuthen lässt, auf die Anwesenheit von Chlor oder von Säure. Zur Controle dieses Verfahrens wurden von demselben Stickereicoupon (Maschinenlänge) 5 Proben in verschiedenen Stadien des Bleicheprocesses untersucht:

	Freies Fett	Fettsäuren	Asche
Ganz roh . . .	1,0448 Proc.	0,1359 Proc.	1,6294 Proc.
Vorgekocht . .	0,1761	0,4923	0,2230
Fertig gekocht .	0,0528	0,0632	0,3429
Halb gebleicht .	0,0168	0,0452	0,0520
Fertig gebleicht .	0,0210	0,0433	0,0571

Vor Erhitzung der Waare auf der Walkmaschine wird gewarnt (Deutsch. Wollengew. 1903); wesentlich ist, dass bei möglichst niedriger Temperatur gewalkt wird. Naturgemäss ist dies bei manchen Stoffen oft nicht ausführbar, wenn man den Walkprocess nicht über Gebühr ausdehnen will. Auch die Beschaffenheit des Wollmaterials spielt eine grosse Rolle. Bei feiner Waare, wo es sich zumeist um gut geartetes Wollmaterial handelt, sollte dies aber unter allen Umständen möglich sein. Auch die Behauptung, dass die Temperatur beim Färben und beim Decatiren eine bedeutend höhere ist, bei diesen Operationen also weit mehr Gefahr für die Waare vorhanden ist, trifft zu. Zu berücksichtigen ist aber, dass dem nachtheiligen Einfluss der hohen Temperatur in der Färberei durch Festlegen des Materials während des Färbens begegnet werden kann und dass die Faser durch das Oelen, Krempeln und Verspinnen zum grösseren Theil wieder gestreckt und geglättet wird. Presse und Decatur aber fixiren die Strichdecke so wie sie vor diesen Operationen hergerichtet war, und gerade aus diesem Grunde ist das Rauh- und Struppigwerden der Filzdecke durch zu heisses Walken, durch welches die Faser unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und Hitze in der wirren Lage fixirt wird, zu vermeiden, da die beste Rauherei und Trockenfrisur diesen Missstand nie ganz zu beseitigen vermag. — Nicht allgemein vorherrschend ist ferner die Ansicht, dass durch schärferes Einstellen der Walkorgane und insbesondere durch starke Druckgebung die Waare mehr erhitzt werde, als durch zu schnellen Gang. Die Erhitzung wird im Gegentheil durch nichts mehr gefördert, als durch zu schnellen Gang, und zwar kommen dabei in Betracht das zu schnelle Hingleiten der Waare an den Reibstellen und die häufige Wiederholung des Durchführens. Wollte man dem Nachtheile des zu schnellen Laufs der Waare durch geringere Druckgebung bez. durch weniger energisches Einstehen der Walkorgane begegnen, so würde dadurch nur der Walkprocess zu Gunsten einer stärkeren Erhitzung verzögert und die Waare zu öfterem Umlaufen und weiterer Erhitzung gebracht; gleichfalls ver-

kehrt wäre, die Waare durch zu raschen Gang erst zu erhitzen und dann durch Oeffnen der Thüren wieder kalte Luft zuzuführen. Dass die Waare bei langsamerem Gang, geringerer Erwärmung und entsprechend längerer Walkzeit mehr Verlust durch Ausflocken erleiden soll, als bei schnellem Gang, grösserer Erwärmung und kürzerer Walkdauer, trifft nicht zu. Der Unterschied dürfte sich eher zu Gunsten der ersteren Art, des schonenden Walkens bei normaler Temperatur äussern, denn gerade bei sehr schnellem Gang und starker Erhitzung flockt die Waare sehr stark; allerdings kommt dabei auch ein gut Theil auf Conto schlechten Wollmaterials.

Vor Missbrauch der Seife beim Walken wird von L. F. (Oesterr. Woll. 1903, 1392) gewarnt; es ist nicht richtig, dass beim Walken von Wollstoffen eine um so kräftigere und bessere Waare erzielt wird, je mehr Seife man dazu braucht. Wird die Waare durch übermässige Zugabe von Seife zu schlüpfrig, so läuft sie leicht mit etwas geringerer Schnelligkeit als die Walkcylinder, wodurch zahlreiche kleine Kratzstellen entstehen. Geschundene Oberfläche, blasse, schipperige Färbung, langwieriges, unvollkommenes Auswaschen der im Uebermaass gebrauchten Seife und die damit in der Färberei und Nachappretur verbundenen Missstände, sowie harter, blechartiger Griff sind die Folgen des Missbrauches der Seife. Zur Vermeidung dessen wird empfohlen, namentlich bei lang andauernder Walke, nicht schon zu Anfang die ganze Menge Seife, welche zum Fertigwalken nöthig ist, hinzuzugeben und zwischendurch zuweilen warmes Condenswasser anstatt Seifenlösung nachzusetzen.

Verfahren zum gleichzeitigen Einölen, Stärken oder Beschweren von Geweberohstoffen und zur Behandlung von Gewebefäden oder fertigen Geweben. Nach R. S. Carmichael (D. R. P. Nr. 145 015) werden die Gewebe in ein Bad eingebracht, das durch Auflösen von Caseïn und Oel in einer Seifenlösung unter Zusatz von Beschwerungsmitteln erhalten wird.

Die Verwendung von Appretur- und Beschwerungsmitteln in der Tuchfabrikation bespricht H. Richard (Oesterr. Woll. 1903). Dichtgewebte und gewalkte Waaren aus Wollen feinerer Structur können nur sehr wenig Appreturmittel aufnehmen. Man muss daher der Behandlung solcher Waaren, Tuche, Eskimo, Melton u. s. w. die grösste Aufmerksamkeit widmen und in der Wahl der Appreturmittel sehr vorsichtig sein, soll das fertige Fabrikat keine seiner sonstigen guten Eigenschaften, Glanz, dichte Decke und feines Gefühl einbüssen. Es ist somit nothwendig, solche Appreturmittel zu verwenden, welche die Stoffe unter keinen Umständen hart machen. Hierzu können die in den Handel gebrachten Pflanzenleimsäfte und sonstige chemische Präparate verwendet werden, welche der damit behandelten Waare einen schönen, vollen Griff geben und auch gut in die Waare hineingehen. Die Producte werden mit heissem Wasser entsprechend verdünnt oder

auch aufgekocht, dann der rein gewaschenen gefärbten Waare entweder auf der Waschmaschine zugegeben oder die ausgeschleuderte Waare auf der Leim- und Beschwerungsmaschine durch die verdünnte Lösung des Appreturmittels gezogen und durch zwei Quetschwalzen das Ueberflüssige ausgequetscht, welches wieder in den Trog zurückläuft. Die letztere Methode wird am meisten angewendet, weil bei ihr von dem Appreturmittel nichts verloren geht. Die Behandlung der Waare auf der Waschmaschine bedingt einen Mehrverbrauch, da durch das Ausschleudern vor dem Trocknen und auch schon auf der Waschmaschine von der Lösung verloren geht, hat aber den Vortheil, dass die Appretur durch den öfteren Durchzug der schweren Holzwalzen sehr gut in den Grund der Waare hineingearbeitet wird. Bei dem einmaligen Durchzug auf der Beschwerungsmaschine setzt sich die Appreturmasse doch mehr oder weniger auf der Oberfläche fest. Bei Stückwaaren ist dies ein Uebelstand, welchen man auch dadurch beseitigen kann, dass man die Beschwerungsmasse nur gegen die linke Seite der Waare drückt. Auch wird es für Strickwaaren stets nöthig sein, die mit Appreturmitteln behandelte Waare vor oder während des Scheerens recht scharf zu bürsten oder auf der einfachen Rauhmaschine trocken mit stumpfen Karden zu verstreichen, damit aus der Oberfläche bez. Decke jeglicher Klebestoff entfernt wird. — Als Grundmittel für die Appreturmittel kommen Kartoffelmehl, dann auch Dextrin, Britishgum und verschiedene andere Stärkeproducte in Betracht. Besonders Kartoffelmehl ist vermöge seiner Billigkeit und grossen Ergiebigkeit, ausserdem auch wegen seiner guten Eigenschaften in Bezug auf Verbindung mit anderen Substanzen sehr geeignet; es wird in den verschiedensten Verbindungen und zwar mit Natron und Kalilauge, Chlormagnesium, Chlorcalcium u. s. w. verwendet. Für geringe Waaren gibt eine Aufkochung von Kartoffelmehl mit etwa 5 Proc. kaustischer Lauge eine brauchbare Appretur, ebenso verbindet sich Kartoffelmehl in Wasser aufgelöst mit Natronlauge unter starkem Rühren zu einem gallertartigen Brei, welcher sich (neutralisirt mit Schwefelsäure) ebenfalls gut verwenden lässt. Aufkochungen von Kartoffelmehl mit Chlormagnesium und Chlorcalcium ergeben Beschwerungsmassen, welche eine Gewichtsvermehrung der damit behandelten Waare herbeiführen und das Bestreben haben, viel Feuchtigkeit in sich aufzunehmen. — Die beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Appreturmitteln liefern Producte, welche der Waare eine gewisse Härte geben; um diese möglichst zu beseitigen, setzt man diesen Producten während des Aufkochens fettige Stoffe, wie Glycerin und die verschiedenen in Wasser löslichen Appreturöle hinzu. Die mitverwendeten Laugen befördern die Zertheilung ebenfalls. Während des Aufkochens muss die ganze Masse stark gerührt werden. — Die Behandlung anderer Waaren, wie Cheviots, Kammgarne, Crewel u. s. w., ist dieselbe wie für Tuche, nur muss stärkere Appreturmasse verwendet werden. Auf das Aussehen und Gefühl der Waare üben die Appreturmittel einen merklichen Einfluss aus.

Beizen, Mercerisiren. Befestigung von Eiweissstoffen auf der Pflanzenfaser. Nach W. Weber (D. R. P. Nr. 139565) tränkt man Baumwolle, Jute oder Leinen mit einer Auflösung von Caseïn in einer Säure, wie Salzsäure, Phosphorsäure oder Milchsäure, und behandelt sie mit der Lösung eines Salzes, wie Natriumsulfat, Ferriacetat, Natriumbichromat oder Natriumwolframat, welche in der Caseïnlösung eine wasserunlösliche Fällung hervorzurufen vermag. Beispielsweise werden 10 k Caseïn in 2 hl Wasser mit Hilfe von 1 k Salzsäure (von 25 Proc. HCl) gelöst. Mit dieser Lösung wird die Baumwolle getränkt und nach Auspressen des Ueberschusses durch eine warme Lösung von Glaubersalz (10proc.) gezogen und ausgewaschen. Oder es werden 10 k Caseïn in 2 hl Wasser unter Zusatz von 1 k Phosphorsäure (25proc.) gelöst; mit dieser Lösung wird die Baumwolle getränkt u. s. w., durch eine Lösung von Ferriacetat (5proc.) gezogen und gespült.

Verfahren zur Erzeugung von Glanz auf Strumpf-, Wirk- bez. Webwaaren. Nach M. Sarfert (D.R.P. Nr. 144428) werden die Waaren mit Lösungen oxydirend wirkender Stoffe getränkt, dann getrocknet und von den aus ihrer Oberfläche hervortretenden Fasern durch Absengen befreit.

Herstellung seidenartigen Glanzes auf Garnen und Geweben aus gewöhnlicher kurzfaseriger Baumwolle. Nach H. W. Kearns (D. R. P. Nr. 138222) wird die Baumwolle nicht wie gewöhnlich auf der Karde (Krempel), sondern auf der Kämmmaschine (Peigneuse) vorgearbeitet. Darnach wird entweder durch Gasiren oder Sengen der Flaum von dem gesponnenen Garn oder dem gewebten Zeuge entfernt. Darauf wird das Garn oder Gewebe unter Spannung dem Mercerisirungsprocesse unterworfen. Das so behandelte Gewebe zeigt einen starken, seidenartigen Glanz.

Metallbeizung. P. Heermann (Färbz. 1903, 37 u. 417) untersuchte zunächst den Einfluss der Beizdauer auf die Menge aufgenommener Beize. Rohseide in Chlorzinnbeize ergab:

Versuch Nr.	Faser	Beize	Beizdauer	Gewichtszunahme
1	gelbe Mail. Org. 20/22 den. roh.	Chlorzinn	1 Min.	6,44 Proc.
2			15 „	10,36 „
3	„	„	30 „	11,98 „
4	„	„	2 Stdn.	14,53 „
5	„	„	6 „	16,58 „
6	„	„	24 „	18,45 „
7	„	„	48 „	16,28 „
8	„	„	96 „	16,03 „
9	„	„	7 Tage	14,78 „
10	„	„	14 „	14,88 „

Dagegen ergab Cuit-Seidenfaser:

Versuch Nr.	Faser	Beize	Beizdauer	Gewichts-zunahme
17	gelbe	Chlor-	1 Min.	11,69 Proc.
18	Mail. Org. 20/22 den.	zinn	15 „	17,73 „
19	entbastet	„	30 „	17,80 „
20	„	„	1 Stde.	17,91 „
21	„	„	2 Stdn.	18,71 „
22	„	„	6 „	19,85 „
23	„	„	24 „	19,06 „
24	„	„	48 „	19,16 „
25	„	„	96 „	18,20 „
26	„	„	7 Tage	17,34 „

Aschenbestimmungen ergaben nun:

Aschenbestimmung von Nr. 6:	12,27 Proc.	Asche
„ „ „ 9:	13,33 „	„
„ „ „ 10:	15,16 „	„
„ „ „ 22:	12,41 „	„
„ „ „ 26:	12,42 „	„
„ d. entspr. Rohseide:	0,58 „	„

Demnach geht die Metallaufnahme bei Rohseide auch noch nach dem Sättigungspunkte weiter, aber die Faser wird angegriffen, glanzlos, und stark inkrustirt. Bei Cuit-Seide nimmt das Gesammtgewicht ab, aber das Verhältniss von Faser zu Metall bleibt dasselbe. — Versuche über Beizdauer ergaben:

Eisenaufnahme durch die Rohseidenfaser.

Faser	Beize	Beizdauer	Gewichtszunahme
gelbe Mail. Org.	Eisen-	1 Min.	7,07 Proc.
20/22 den. roh.	beize	15 „	8,00 „
„	„	30 „	8,76 „
„	„	1 Stde.	9,05 „
„	„	2 Stdn.	9,20 „
„	„	6 „	9,69 „
„	„	24 „	9,95 „
„	„	48 „	9,79 „
„	„	96 „	9,75 „
„	„	7 Tage	9,79 „
„	„	14 „	9,87 „

Chromaufnahme durch die Rohseidenfaser.

Faser	Beize	Beizdauer	Gewichtszunahme
gelbe Mail. Org.	Chrom-	1 Min.	3,55 Proc.
20/22 den. roh.	chlorid	15 „	6,38 „
„	„	30 „	7,16 „
„	„	1½ Stdn.	8,56 „
„	„	6 „	11,00 „
„	„	24 „	12,47 „
„	„	48 „	14,35 „
„	„	96 „	14,39 „
„	„	7 Tage	14,47 „



Thonerdeaufnahme durch die Rohseidenfaser.

Faser	Beize	Beizdauer	Gewichtszunahme
gelbe Mail. Org. 20/22 den. roh.	essigs. Thonerde	1 Min.	0,9 Proc.
		15 "	1,34 "
"	"	30 "	1,30 "
"	"	1½ Stdn.	1,26 "
"	"	6 "	1,38 "
"	"	24 "	1,36 "
"	"	48 "	1,21 "
"	"	72 "	1,05 "
"	"	7 Tage	0,81 "

Je nach der Beizdauer werden also von den Fasern verschiedene Beizenmengen aufgenommen. Anfangs steigend, findet die Maximalzunahme (je nach Faser und Beize) nach Verlauf von 6stündiger bis 2tägiger Beizung statt. Zinn- und Thonerdebeize bewirkt bei fortgesetzter Beizung einen Faserabbau und Gewichtsverlust. Derselbe findet theilweise mit gleichzeitiger Beizenanhäufung statt, theilweise bleibt der Beizgehalt stationär. Eisen- und Chrombeizen haben nach Sättigung der Faser trotz wochenlang fortgesetzter Beizung keinen weiteren Einfluss auf die gebeizte Faser. — Versuche bei verschiedenen Temperaturen der Beize ergaben:

Zinnaufnahme durch die Rohseidenfaser.

Versuch Nr.	Faser	Beizdauer	Beiztemperatur	Mittlere Gewichtszunahme
105	gelbe Mail. Org. 20/22 den. roh	6 Stdn.	0°	14,11 Proc.
106		"	5	15,82 "
107		"	10	16,40 "
108	"	"	15	16,92 "
109	"	"	20	17,67 "
110	"	"	25	18,46 "
111	"	"	30	18,93 "

Zinnaufnahme durch die Cuit-Seidenfaser.

Versuch Nr.	Faser	Beizdauer	Beiztemperatur	Gewichtszunahme
112	gelbe Mail. Org. 20/22 den. entbastet	6 Stdn.	0°	15,91 Proc.
113		"	5	15,80 "
114		"	10	15,94 "
115	"	"	15	15,84 "
116	"	"	20	16,01 "
117	"	"	25	15,99 "
118	"	"	30	16,00 "

Eisenaufnahme durch die Rohseidenfaser.

Versuch Nr.	Faser	Beizdauer	Beiztemperatur	Mittlere Gewichtszunahme
125	gelbe Mail. Org. 20/22 den. roh	6 Stdn.	0°	4,92 Proc.
126		"	5	5,35 "
127		"	10	6,13 "
128	"	"	15	6,63 "
129	"	"	20	7,10 "
130	"	"	25	7,49 "
131	"	"	30	7,85 "

Chromaufnahme durch die Rohseidenfaser.

Versuch Nr.	Faser	Beizdauer	Beiz-temperatur	Mittlere Gewichts-zunahme
145	gelbe	6 Stdn.	0°	11,28 Proc.
146	Mail. Org. 20/22 den.	"	5	11,35 "
147	roh	"	10	11,01 "
148	"	"	15	11,36 "
149	"	"	20	11,33 "
150	"	"	25	11,26 "
151	"	"	30	11,38 "

Chromaufnahme durch die Cuit-Seidenfaser.

Versuch Nr.	Faser	Beizdauer	Beiz-temperatur	Gewichts-zunahme
152	gelbe	6 Stdn.	0°	4,03 Proc.
153	Mail. Org. 20/22 den.	"	5	4,25 "
154	entbastet	"	10	4,57 "
155	"	"	15	5,06 "
156	"	"	20	5,40 "
157	"	"	25	5,67 "
158	"	"	30	5,83 "

Thonerdeaufnahme durch die Rohseidenfaser.

Faser	Beizdauer	Beiz-temperatur	Mittlere Gewichts-zunahme
gelbe	6 Stdn.	0°	0,56 Proc.
Mail. Org. 20/22 den.	"	5	0,78 "
roh	"	10	0,95 "
"	"	15	1,21 "
"	"	20	1,41 "
"	"	25	1,42 "
"	"	30	1,43 "

Die Temperatur der Beizen bei der Metallbeizung ist meist, aber nicht immer, von Einfluss auf die Aufnahmefähigkeit der Faser. Manche Beizen (Zinn- und Eisenbeizen) werden von gewissen Fasern (Cuit-Seide) bei allen Temperaturgraden zwischen 0° und 30° in gleicher Menge, von anderen Fasern (Rohseide) in verschiedener Menge aufgenommen. Andere Beizen (Chrombeizen) verhalten sich genau umgekehrt; wieder andere (Thonbeizen) gleichmässig zu den nämlichen verschiedenen Fasern. — Versuch über den Einfluss der Concentration der Beizen auf die Zinnaufnahme durch die Rohseidenfaser ergaben:

Nr.	Gelbe Mail. Org. 18/20 den.	Chlorzinn	Mittlere Gewichts-zunahme
1	roh	50° Bé.	5,47 Proc.
2	"	45 "	7,66 "
3	"	40 "	14,86 "
4	"	35 "	15,44 "
5	"	30 "	15,28 "
6	"	25 "	13,93 "
7	"	20 "	13,60 "
8	"	15 "	17,3 "
9	"	10 "	17,8 "
10	"	5 "	12,73 "

Die entsprechenden Aschenbestimmungen und Quotientberechnungen ergaben:

Aschenbestimmung von Nr.	Aschengehalt	Quotient
1	6,3 Proc.	0,94
2	7,61 „	1,07
3	12,04 „	1,28
4	12,38 „	1,29
5	12,33 „	1,29
6	11,29 „	1,29
7	11,0 „	1,29
8	13,74 „	1,30
9	13,98 „	1,32
10	10,20 „	1,31

Chlorzinn von höchster Concentration, 50° und 45° Bé., zeigt der Rohseidenfaser gegenüber eine ausgesprochene Passivität. Die bei diesen Concentrationen stattfindenden Metallaufnahmen sind zwar im Vergleich zur Cuite-Seide noch sehr bedeutend, im Vergleich zu der Normalstärke von 30° Bé. dagegen nur sehr unbedeutend. Die Aschenbestimmung beweist unzweideutig, dass der Metallgehalt in annäherndem Verhältniss zu der Gewichtszunahme steht, während die Quotienten (0,94 und 1,07) einen gewissen Faserabbau ausser Zweifel stellen. Bei 45- und 50grädiger Chlorzinnlösung findet bereits bei Zimmertemperatur und nur sechsstündiger Beizdauer ein merklicher Faserverlust statt, wie er wohl bei 30grädiger Beize erst nach wesentlich längerer Beizdauer, nicht aber bei Erhöhung der Temperatur auf 30° innerhalb 6 Stunden beobachtet wurde. — Versuche, die in der Technik gebrauchten 30grädigen Chlorzinnlösungen durch 15- bez. 10grädige zu ersetzen, ergaben nur eine sehr beschränkte Anwendung, weil das Metalloxyd fast ausschliesslich auf den Seidenbast zieht, so dass die nachträglich entbastete Seide und das so erhaltene Seidenfibroin nur noch sehr wenig Zinnoxyd enthält. Es lässt sich diese Erscheinung deshalb lediglich da verwerthen, wo Rohseide als solche oder souplirte Seide gefärbt und verarbeitet wird, nicht aber da, wo nachträglich eine Entbastung und die Verarbeitung der Cuite-Seide in Frage kommt.

Beizenconcentration und Zinnaufnahme durch die Cuite-Seide.

Gelbe Mail. Org. 18/20 den.	Chlorzinn	Gewichts-zunahme
entbastet	50° Bé.	1,49 Proc.
„	45 „	9,45 „
„	40 „	15,8 „
„	35 „	17,08 „
„	30 „	15,79 „
„	25 „	14,07 „
„	20 „	11,73 „
„	15 „	8,33 „
„	10 „	5,35 „
„	5 „	2,56 „

Auch hier tritt wieder die Passivität der höchst concentrirten Beizen gegenüber der Cuite-Seide auf. 45grädige Lösung fixirt schon etwa die sechsfache und 40grädige Lösung etwa die zehnfache Menge davon, was die 50grädige Lösung an die Faser abgibt. Bei 35° starker Lösung wird bereits das Maximum der Beizenaufnahme erreicht und von da ab tritt gleichmässiges Fallen ein bis zur 5grädigen Lösung, die wiederum nur verschwindend wenig Beize auf die Faser fixirt. Der Faserabbau ist bei Cuite-Seide nicht sehr beträchtlich, wie die Aschenbestimmungen zeigten.

Beizenconcentration und Eisenaufnahme durch die Rohseidenfaser.

Gelbe Mail. Org. 18/20 den.	Eisenbeize	Mittlere Gewichtszunahme
roh	50° Bé.	3,33 Proc.
"	45 "	4,54 "
"	40 "	5,11 "
"	35 "	6,11 "
"	30 "	5,89 "
"	25 "	5,79 "
"	20 "	5,27 "
"	15 "	4,79 "
"	10 "	4,32 "
"	5 "	3,74 "

Beizenconcentration und Chromaufnahme durch die Rohseidenfaser.

Gelbe Mail. Org. 20/22 den.	Chromchlorid	Mittlere Gewichtszunahme
roh	30° Bé.	14,98 Proc.
"	25 "	14,09 "
"	20 "	10,91 "
"	15 "	9,70 "
"	10 "	8,16 "
"	5 "	5,08 "

Aus diesen und weiteren Versuchen folgt, dass sich die höchst concentrirten Zinn- und Eisenbeizen den Fasern gegenüber bez. Beizenabgabe durch eine ausgesprochene Passivität, andererseits aber durch scharfe Corrosionswirkung auszeichnen. Passivität und Corrosionswirkung nehmen mit dem specifischen Gewicht ab: Die Beizen erreichen allmählich den Höhepunkt ihrer Wirkung und haben ihre corrodirende Wirkung verloren. Von da ab tritt allmähliches Sinken der Activität ein. Chrombeizen reagiren ganz normal, indem sie das Maximum ihrer Activität bei der höchsten Concentration bethätigen, welche mit dem specifischen Gewicht abnimmt. Thonerdebeizen scheinen insofern abnorm zu reagiren, als die leichteren Beizlösungen befähigter erscheinen, etwas grössere Beizmengen an die Fasern abzugeben. — Als Zinnbeize kommt jetzt wohl nur Chlorzinn in Betracht. Versuche ergaben, dass der Rohseide bei gleichen Druckverhältnissen weit weniger anhaftet als der Cuite-Seide und dass die Menge mechanisch anhaftender Beize bei jeder weiteren Beizung abnimmt, so dass sie nach der zehnten Beizung etwa nur die Hälfte davon beträgt, was das Beiz-

material nach der ersten Behandlung mechanisch zurückhält. Die Rohseide und die mehrmals gebeizte Seide ist also an sich leichter ausdrückbar als die Cuite-Seide und die reine ungebeizte Seide. Cuite-Seide ist aus ökonomischen Rücksichten nicht nur auszudrücken, sondern zweckmässig obendrein noch zu schleudern, um einen Theil der anhaftenden Beize der directen Weiterbenutzung dienstbar zu machen, da vermittels der Centrifuge noch beträchtliche Mengen Beizlösung dem Material entzogen werden können. — Bei diesen Versuchen wurden etwa 100 g Seide angewendet, welche im Grossbetriebe mit Posten von 100 bis 200 k zusammen (oben aufgelegt und untergelegt) gebeizt wurden. Die Versuchspartien wurden von Anfang bis zu Ende im Büschgen'schen Beizapparat behandelt. Das Chlorzinn war 15° warm und 30° Bé. stark. Die Beizdauer betrug $1^1/_4$ Stunde, das Pressen währte 30 Minuten mit einem bis zu 3 Atm. steigenden Druck. Die Fixation des Zinns wurde nach dem Waschen (auf einer Waschmaschine) vermittels Soda bewirkt und diese nachher durch Spülen und Absäuern mit Salzsäure wieder neutralisirt. Das Trocknen geschah bei Zimmertemperatur. Vor dem Neubeizen wurde gut in lauwarmem Wasser genetzt und obige Behandlung in gleicher Weise wiederholt.

Mechanisch anhaftendes Chlorzinn bei Rohseide.

Gelbe Mail. Org. roh 18/20 den.	Chlorzinn 30° Bé.	a) Oberste Lage	b) Unterste Lage
"	I. Zug	98,5 Proc.	105,5 Proc.
"	II. "	97,5 "	104,0 "
"	III. "	93,3 "	101,0 "
"	IV. "	84,0 "	91,6 "
"	V. "	74,0 "	81,0 "
"	VI. "	62,2 "	70,6 "
"	VII. "	53,5 "	63,0 "
"	VIII. "	52,2 "	61,4 "
"	IX. "	51,3 "	58,7 "
"	X. "	49,0 "	56,0 "

Chemisch fixirte Zinnbeize durch Rohseide (Gewichtszunahme):

Gelbe Mail. Org. roh 18/20 den.	Chlorzinn 30° Bé.	a) Oberste Lage	b) Unterste Lage
"	I. Zug	14,5 Proc.	13,1 Proc.
"	II. "	24,5 "	23,0 "
"	III. "	37,8 "	34,3 "
"	IV. "	53,5 "	47,5 "
"	V. "	70,0 "	62,7 "
"	VI. "	88,0 "	78,5 "
"	VII. "	107,0 "	95,6 "
"	VIII. "	126,3 "	113,5 "
"	IX. "	146,1 "	131,8 "
"	X. "	166,2 "	150,3 "

Die in 10grädigen Lösungen vorgenommenen Beizungen ergaben, dass nur die erste Beizung (der erste Zug) wesentlich mehr Zinnoxyd

auf die Faser ablagert als die 30grädige Lösung, während die nächstfolgenden Züge sehr beträchtlich hinter dieser zurückbleiben und dass ein merkliches Steigen der Beizenaufnahme bei weiteren Passagen entbehrt wird; ferner, dass hier fast ausschliesslich der Bast die Beize aufnimmt, während die Sericinfaser nahezu leer ausgeht.

Gewichtszunahmen bei 10grädiger und 30grädiger repetirter Zinnbeizung (Rohseide).

Mail. Org. roh. 20/22 den.	Chlorzinn	a) 10° Bé.	b) 30° Bé.
"	I. Zug	18,6 Proc.	11.3 Proc.
"	II. "	22,4 "	17,7 "
"	III. "	26,8 "	24,7 "
"	IV. "	31,7 "	33,7 "
"	V. "	36,7 "	44,4 "
"	VI. "	42,2 "	56,2 "
"	VII. "	48,1 "	68,4 "
"	VIII. "	53,8 "	82,8 "
"	IX. "	59,6 "	98,7 "
"	X. "	65,6 "	116,0 "

Die Rohseide hält bei der technischen Zinnbeizung nach dem Ausdrücken etwa ihr eigenes Gewicht (100 Proc.) mechanisch anhaftender Beize fest. Bei weiteren Zügen nimmt dieses ab, bis schliesslich nach dem zehnten Durchzug nur noch etwa die Hälfte des eigenen Gewichts (50 Proc.) von der Faser zurückgehalten wird. Diese Verhältnisse verschieben sich je nach Lage des zu beizenden Materials. Befindet es sich oben, auf der Oberfläche des Ganzen, so haftet weniger an, als bei den unterstgelagerten Theilen, welche etwa 10 Proc. mehr festhalten. Die Erscheinung, bei fortgesetzter Beizung immer vollkommener ausdrückbar zu werden, lässt auf eine tiefgehende Veränderung der Faser schliessen. Die Faser wird gewissermaassen metallisirt, die demnach auch nicht mehr das ursprüngliche Aufsaugevermögen besitzen kann, sondern, einem metallischen Draht näher kommend, die sie umringende und durchdringende Flüssigkeit leichter abstösst. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheinen die letzten Beizzüge als die ökonomischsten, da sie die geringsten Mengen Zinnabfälle in den Waschwässern entstehen lassen. — Auch bezüglich der höheren Gewichtszunahme erscheinen die letzten Beizzüge als die rationellsten. Zwar gelangt durch den ersten Zug eine sehr grosse Menge Beize auf die Faser. Dieses fällt dann aber sofort bei dem zweiten Zuge, um jetzt erst eine gleichmässige und fortgesetzt aufsteigende Beizenzahl zu liefern. Nimmt man von der Gesammtgewichtszunahme den Durchschnitt für jeden Zug, so erhält man 16,6 bez. 15,0 bez. 11,6 Proc., Zahlen, die frühestens bei der 4. Beizung (als Einzelgewichtszunahme gerechnet) erreicht werden. Demnach tragen die letzten Züge sehr wesentlich zu diesem Durchschnittsmittel bei. Die Gewichtszunahmen derselben betragen etwa das Doppelte derjenigen, welche durch den 2. und 3. Zug eingebracht werden. — Zur Beantwortung der Frage, welcher Theil der Gesammtgewichtszunahme auf Kosten des Seidenfibroins und welcher auf Kosten des Sericins zu

setzen ist, wurden die Versuchspartien entbastet und nach dem Reinigen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Dabei stellte es sich heraus, dass die 30grädige Beize fast gleichmässig auf Bast und Fibroin ziehen lässt, während die 10grädige Beize fast ausschliesslich auf dem Bast fixirt wird. Mehrfach wiederholte Versuche bestätigten, dass leichte Chlorzinnlösungen unverhältnissmässig viel an den Bast und verschwindend wenig an das Fibroin abgeben, z. B.:

Chlorzinn 12° Bé.	Rohseide-zunahme	Nach dem Entbasten
I. Zug	15,4 Proc. über pari	19 Proc. unter pari
II. „	21,8 „ „ „	17 „ „ „

Von 15,4 Proc. Rohseidencharge (einmal gezinnt) kommen nur 5 Proc. auf das Fibroin und von 21,8 Proc. Rohseidenbeschwerung kommen 7 Proc. auf das Fibroin, also in allen beiden Fällen nur etwa der dritte Theil der Rohseidencharge. — Cuite-Seide hält grössere Mengen Beize mechanisch fest als Rohseide; aber auch hier nimmt die Menge der Beize von Zug zu Zug ab, bis der zehnte Durchzug nur halb so viel wie der erste festhält. Die Differenzen der mechanisch und chemisch fixirten Beize zwischen oberster und unterster Schicht sind hier dieselben wie bei Rohseide: Oben aufliegende Theile enthalten weniger mechanische und nehmen mehr chemisch fixirter Beize auf als die darunterliegenden Theile. Im Grunde verläuft die wiederholte Zinnbeizung bei Cuite-Seide principiell identisch mit derjenigen bei Rohseide. Der erste Zug nimmt ziemlich viel auf, dann tritt bei dem zweiten Zug ein Rückschlag ein und von da ab nimmt eine klimakterische Tendenz Platz, die bis zum zehnten Durchzug Stand hält. Erst bei dem sechsten Zuge wird das Plus der ersten Beizung erreicht und das arithmetische Mittel aus den 10 Zügen entspricht ungefähr der Einzelgewichtszunahme des fünften Zuges. — Die Eigenart der abgekochten Seide bringt es mit sich, dass diese besonders viel Beizlösung mechanisch festhält und zwar von Anfang an etwa 150 Proc. des Eigengewichtes. Allmählich sinkt diese Zahl, bis sie schliesslich nach der zehnten Beizung etwa auf die Hälfte fällt. Die Erklärung für die absteigende Linie ist dieselbe wie bei Rohseide: Der Faden wird metallischer und härter und verliert von Fall zu Fall mehr die Eigenschaften der natürlichen weichen Faser.

Mechanisch anhaftendes Chlorzinn bei Cuite-Seide.

Mail. Org. entbastet 20/22 den.	Chlorzinn 30° Bé.	a) Oberste Lage	b) Unterste Lage
„	I. Zug	137,8 Proc.	145,6 Proc.
„	II. „	123,8 „	131,0 „
„	III. „	110,3 „	118,1 „
„	IV. „	101,3 „	111,5 „
„	V. „	95,0 „	108,1 „
„	VI. „	86,6 „	96,5 „
„	VII. „	90,3 „	99,0 „
„	VIII. „	82,2 „	88,3 „
„	IX. „	70,1 „	79,1 „
„	X. „	65,5 „	72,8 „

Chemisch fixirte Zinnbeize durch Cuite-Seide (Gewichtszunahme).

Mail. Org. entbastet 20/22 den.	Chlorzinn 30° Bé.	a) Oberste Lage	b) Unterste Lage
"	I. Zug	14,5 Proc.	14,0 Proc.
"	II. "	22,1 "	19,8 "
"	III. "	34,1 "	29,8 "
"	IV. "	47,1 "	41,7 "
"	V. "	61.0 "	54,5 "
"	VI. "	75,7 "	68,4 "
"	VII. "	90,0 "	82,5 "
"	VIII. "	106,5 "	96,8 "
"	IX. "	122,8 "	111,3 "
"	X. "	139,9 "	126,2 "

Tabelle der mechanisch und chemisch fixirten Zinnbeize bei der repetirten Zinnbeizung (30° Bé. Chlorzinn).

	Beize	Lage	Procentuale Beizenaufnahme, relativ zur Beizenaufnahme durch die erste Passage, fixirt durch Passage Nr.					
			I	II	IV	VI	VIII	X
Rohseide	mechanisch anhaftend	obere	100	98,9	85,3	63,1	52,9	49,7
		untere	100	98,6	86,8	66,9	58,2	53,0
	chemisch fixirt	obere	100	69	108,2	124,1	133,1	138,6
		untere	100	75,5	100,7	120,6	136,6	141,2
Cuite-Seide	mechanisch anhaftend	obere	100	89,8	73,5	62,8	59,6	47,5
		untere	100	89,9	76,5	66,2	60,6	50,0
	chemisch fixirt	obere	100	52,4	90,3	101,3	107,5	117,9
		untere	100	41,4	85	99,2	102,1	106,4

Daraus folgt, dass die erste Chlorzinnpassage (von den technisch zumeist in Frage kommenden) das meiste Gewicht verleiht, sowohl bei Rohseide als auch bei Cuite-Seide. Der nächste Durchzug zeigt ein merkliches Fallen der Beizenzahl und von dieser (zweiten) ab beginnt ein constantes Steigen, bis bei der vierten bis sechsten Passage erst das Plus der ersten erreicht wird, welches von allen weiteren Zügen nunmehr überholt wird. Die Menge der mechanisch anhaftenden Beize ist bei den Fasern von Anfang an am grössten und nimmt von Zug zu Zug ab, bis sie bei dem zehnten Zug auf die Hälfte zurückgeht. Cuite-Seide hält eine wesentlich grössere Menge Beize mechanisch fest als Rohseide. Bezüglich chemisch fixirter Beize ist darnach (von den technisch-wichtigsten) der erste Zug der günstigste, bez. mechanisch anhaftender Beize jeder weitere dem vorhergehenden gegenüber ein technisch-ökonomischer.

Türkischrothöl und die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Olivenöl bespricht ausführlich W. Herbig (Färbz. 1903, 296 u. 426). Darnach ist die von Geitel und Liechti und Suida vertretene Ansicht, dass im Waschwasser freies Glycerin

nicht vorhanden sein könne, nicht aufrecht zu erhalten; freies Glycerin ist sicher vorhanden. Die Möglichkeit der Anwesenheit des Glycerins in Form des Schwefelsäureäthers ist nicht sehr wahrscheinlich. — Die Beziehungen zwischen den gefundenen Glycerinmengen und den Mengen der in Reaction getretenen Schwefelsäure gestatten den Schluss, dass in einigen Fällen die absorbirte Schwefelsäure sich gerade an die der Schwefelsäure äquivalente Menge (für die Bildung von Stearinschwefelsäure) freie Oelsäure angelagert hat, in andern Fällen aber die Schwefelsäure eine grössere Menge Oelsäure in Freiheit gesetzt hat, als der absorbirten Schwefelsäure entspricht.

Das Reductionsvermögen der Hilfsbeizen untersuchte E. Schnabel (Färbz. 1903, 433), indem er eine Lösung von Kaliumbichromat in dest. Wasser mit der Hilfsbeize, theils mit, theils ohne Zusatz von Schwefelsäure kochte. Die zu den Versuchen verwendeten Hilfsbeizen waren:

Weinstein,	100procentig,
Vegetalin,	Handelswaare von Gerh. Beckers in Kempen a. Rh.,
Lactolin,	Handelswaare von C. H. Böhringer Söhne, 73,5 Gew.-Proc.,
Milchsäure,	Handelswaare von C. H. Böhringer Söhne, 80 Gew.-Proc.,
Lignorosin,	Handelswaare von Kalle & Cp., conc. Waare, von der nach Angabe der Firma 60 Th. = 100 Th. der gewöhnlichen Waare entsprechen.

Es wurden reducirt vom Gesammt-Bichromat durch:

Unter Zusatz von H_2SO_4	Lignorosin conc.	Lignorosin 60 Proc.	Lactolin	Weinstein 100 Proc.	Weinstein 80 Proc.	Vegetalin	Milchsäure
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
nach $^1/_4$stünd. Kochen	58,20	34,90	52,20	75,20	60,20	16,80	55,40
„ $^1/_2$ „ „	60,80	36,50	55,20	76,30	61,—	17,50	60,80
„ $^3/_4$ „ „	65,50	39,30	57,60	78,40	62,70	18,50	63,10
„ 1 „ „	70,60	42,40	60,50	80,80	64,60	19,10	66,20
„ $1^1/_2$ „ „	74,80	44,90	62,60	82,10	65,70	20,10	71,50
„ 2 „ „	79,20	47,50	63,40	82,10	65,70	20,90	76,30
„ 3 „ „	86,40	51,80	64,40	82,10	65,70	21,70	78,30
Ohne Zusatz von H_2SO_4	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
nach $^1/_2$stünd. Kochen	43,20	25,90	68,80	65,50	52,40	19,90	84,40
„ 1 „ „	48,80	29,20	74,60	74,30	59,40	21,30	90,30
„ $1^1/_2$ „ „	51,50	30,90	76,60	74,50	59,60	22,10	97,—
	Lignorosin conc.	Lignorosin 60 Proc.	Lactolin	Weinstein 100 Proc.	Weinstein 80 Proc.	Vegetalin	Milchsäure
Um 1 Th. Bichromat unter Zusatz überschüssiger H_2SO_4 durch $1^1/_2$stündiges Kochen vollkommen zu reduciren, wäre erforderlich:	0,668	1,114	0,799	0,609	0,761	2,488	0,699
Und ohne Zusatz von H_2SO_4 wäre erforderlich:	1,942	3,236	1,305	1,342	1,678	4,524	1,031

Diese Zahlen entsprechen lediglich dem Reductionsvermögen der verschiedenen Hilfsbeizen gegenüber Bichromat in Abwesenheit von Wolle, geben aber keinen Aufschluss über den chromfixirenden Werth der einzelnen Substanzen, sind also nicht auf den Beizprocess übertragbar. Denn thatsächlich sind ja das Reduciren von Chromsäure (in Gegenwart von Wolle) und das zeitlich damit zusammenfallende Fixiren von Chromoxyd auf der Faser zwei durchaus verschiedene Wirkungen der Hilfsbeize. Ein Alkalisulfit z. B. reducirt, dem sauren Bichromat-Beizbade zugesetzt, binnen kürzester Zeit sowohl die schon von der Wolle aufgenommene, als auch alle noch im Bade befindliche Chromsäure vollständig, doch vermag die Wolle den hierbei im Bade entstandenen gelösten Chromoxydsalzen nur sehr wenig Chromoxyd mehr zu entziehen. Wenn mit einem schwach alkalischen Bade gearbeitet wird, bewirken Alkalisulfite und Hydrosulfite zwar eine sehr energische Reduction der Chromsäure, scheiden aber im Bade Chromhydroxyd ab und entziehen es der Aufnahme durch die Wollsubstanz. Darum sind Sulfite und Hydrosulfite nur insofern als Hilfsbeizen geeignet, als man sich ihrer, nachdem die Wolle schon einen möglichst grossen Theil des Gesammtchrom aufgenommen hat, bedienen kann, um alle auf der Wolle vorhandene Chromsäure zu Oxyd zu reduciren.

Hastings-Tannin, welches von Amerika aus gewaltig gelobt wird, ist nach L. Schrader (Färbz. 1903, 249) nicht besser, aber theurer als deutsche Tannine.

Zum Nachweis von Gallusgerbsäure auf der Faser kocht A. Menger (Färbz. 1903, 435) die Probe mit einer 5 bis 10proc. Natronlauge kurz auf, schüttet die Lösung ab und theilt sie in zwei Theile, dann kühlt man den einen ab, während man den andern wieder bis zum Sieden erhitzt. Liegt Gallusgerbsäure vor, so wird, falls kein Farbstoff die Lösung beeinflusst, die heisse Lösung gar nicht oder schwach gelblich, die kalte dagegen deutlich roth gefärbt sein.

Vegetalin von Beckers & Cp. bespricht S. Kapff (Färbz. 1903, 70); dieses Milchsäurepräparat ist weniger wirksam als Lactolin.

Behandlung von Baumwolle mittels Alkalilauge. Nach J. P. Bemberg (D. R. P. Nr. 141 394) wird die abgekochte Baumwolle mit Natronlauge von etwa 45° Bé. $^1/_2$ Stunde lang gekocht und die eingeschrumpfte Baumwolle sodann, ohne vorherige Verdünnung oder Auswaschung der Lauge wieder auf ihre Rohlänge gestreckt und in gespanntem Zustande von der Lauge befreit. Für das Verfahren ist wesentlich, dass Spannung angewendet wird, und dass sich die Faser im Augenblicke der Anwendung dieser Spannung in gebleichtem und mercerisirtem (jedoch nicht völlig ausgewaschenem Zustande) befindet. Ohne Anwendung von Spannung und ohne Bleichung der Baumwolle, also z. B. durch blosses halbstündiges Erhitzen derselben mit Natronlauge von 35° Bé. auf 80° entsteht kein Appret.

Mercerisiren der Baumwolle. H. Lange (Färbz. 1903, 365) schildert in anschaulicher Weise, wie Thomas & Prévost zu

ihrer Erfindung gelangten. Dass diese Firma Erfinderin der Methode zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle ist und besonders, dass sie zuerst seidenglänzende Baumwolle als Handelsartikel auf den Markt gebracht hat, ist zweifellos. — Bei der Ausführung können zwei Arbeitsmethoden zur Anwendung kommen und zwar: 1. Die Baumwolle wird mit Natronlauge mercerisirt, ausgeschleudert oder ausgequetscht, dann auf Streckmaschinen auf die ursprüngliche Länge, und wenn möglich noch etwas darüber hinaus, ausgereckt und in gespanntem Zustande gewaschen. — 2. Die Baumwolle wird in gespanntem Zustande mit Natronlauge mercerisirt (das Einlaufen wird also durch Spannung verhindert) und direct unter Spannung ausgewaschen. — Zur Erzielung höheren Glanzes wird beim Mercerisiren nach Methode 2 die mit Natronlauge imprägnirte Baumwolle, falls letztere es ohne zu zerreissen gestattet, noch etwas mehr als auf die ursprüngliche Länge gestreckt. Um dieses bewerkstelligen zu können, benetzt man die mit Natronlauge bespritzte, bis zur Grenze ausgestreckte Baumwolle mit wenig Wasser; die Baumwolle wird dadurch elastischer und lässt sich noch etwas weiter ausstrecken. Dann wird direct gewaschen. — Wird die Baumwolle in losem Zustand nach Methode 1 mercerisirt, wobei der Faden sich oft um die Hälfte verkürzt, so ist die Kraft, welche zum Ausrecken der Baumwolle auf die ursprüngliche Länge erforderlich ist, bedeutend grösser, als die Streckkraft, welche nothwendig ist, den Faden beim Mercerisiren in gespanntem Zustande zu erhalten, also das Einlaufen des Fadens zu verhindern. Die Streckkraft ist grösser für feste Drehung der Baumwolle, als für lose Drehung; sie ist ferner grösser für langfaserige als für kurzfaserige Baumwolle. Es erfordert ostindische und auch amerikanische Baumwolle bei derselben Spinnung und Drehung eine geringere Streckkraft, um nach dem Mercerisiren wieder auf die ursprüngliche Länge ausgestreckt zu werden, oder in gespanntem Zusande beim Mercerisiren erhalten zu bleiben, als Macco-Baumwolle und die sehr langfaserige Sea-Island Baumwolle. — Während z. B. 10 g amerikanische Baumwolle, im Mittel aus 10 Versuchen, durch 65 k nach dem Mercerisiren wieder auf die ursprüngliche Länge gereckt werden konnten, erforderten 10 g Macco-Baumwolle derselben Spinnung und Drehung, im Mittel aus 10 Versuchen, 85 k. — Die lose mercerisirte Faser zeigt unter dem Mikroskop die bekannte Structur, während die wieder ausgereckte und die unter Spannung mercerisirte Faser straff, gestreckt, mit glatter regelmässiger Oberfläche erscheint. — Nicht alle Baumwollengarne oder Gewebe erhalten durch das Mercerisiren unter Spannung einen Glanz, welcher der aufgewendeten Arbeit entspricht. So erhalten z. B. gewöhnliche Mule- oder Watergarne und gewöhnliche Nesselgewebe aus ostindischer oder amerikanischer, also aus kurzfaseriger Baumwolle, nur eine geringe Erhöhung des Glanzes, während langfaserige Macco- und Sea-Island Garne sowie Baumwollensatins grösseren Glanz bekommen. Bei lose gesponnenen Baumwollengarnen gleitet ein grosser Theil der Fasern beim Mercerisiren unter Spannung, dagegen werden bei fest

gesponnenen Baumwollengarnen der grösste Theil der Fasern wirklich gestreckt oder in Streckung erhalten. Seidenglanz entsteht nur dann auf Baumwolle, wenn die einzelnen Fasern durch Spinnung oder Zwirnung so fest gelagert sind, dass sie beim Ausstrecken der Baumwolle selbst gestreckt bez. gepresst, oder dass sie beim Mercerisiren unter Spannung durch Streckung oder Pressung am Einlaufen verhindert werden. — In losem Zustande mercerisirt, besitzt die Baumwolle ein lederartiges Aussehen und der Faden ist verdickt und verkürzt; durch Anstrecken wird er dünner und glänzender. Der grösste Glanz wird erzielt, wenn der Faden die Grenze der Dehnbarkeit erreicht hat, also kurz vor dem Zerreissen. Je mehr mithin mit der Mercerisirflüssigkeit getränkte Baumwolle angestreckt wird, desto grösser der Glanz. Durch grösseres oder geringeres Anstrecken lässt sich eine Glanzscala erhalten. — Die Intensität der Färbungen steht mit dieser Glanzscala in directer Beziehung. Lose mercerisirte Baumwolle färbt sich in demselben Färbebad am dunkelsten; je mehr die Baumwolle gestreckt wird, desto heller wird die Farbe. Die glänzendste Baumwolle zeigt die hellste Färbung, doch ist diese noch immer wesentlich dunkler, als nicht mercerisirte desselben Ursprunges. — Dieser Seidenglanz auf Baumwolle ist sehr beständig. Er wird durch Bleichen, Waschen, Färben nicht entfernt. Nur Farblacke oder Niederschläge, welche dick auf der Faser aufliegen, verdecken ihn zum Theil, z. B. Türkischroth. — Die Zerreissfestigkeit der mercerisirten Baumwolle ist grösser, als die der nicht mercerisirten; erstere ist etwas spröder als letztere. — In den meisten Mercerisiranstalten ist zur Verbilligung die Einrichtung getroffen, die erste Lauge, welche beim Auswaschen der Natronlauge aus der gestreckten Baumwolle ausläuft, aufzufangen. Es ist so eine 15 bis 20° Bé. starke Lauge zu erhalten, die zum Verdünnen der concentrirten Lauge oder zum Auflösen festen Aetznatrons Verwendung finden kann. Ferner wird die Mercerisirlauge vielfach mit Eis oder durch die Eismaschine gekühlt. Zum Mercerisiren bei gewöhnlicher Temperatur ist zweckmässig eine Lauge von 28 bis 30° Bé. anzuwenden. Bei 2 bis 3° ist dagegen eine weniger concentrirte Lauge, etwa 18 bis 22° Bé., zur Erreichung des Zweckes genügend. Auch hierdurch kann an Lauge gespart werden. Durch einige Versuche lässt sich mit Leichtigkeit der jeweilig nöthige Concentrationsgrad der Lauge feststellen. — Um den höchsten Seidenglanz zu erzielen, muss die Lauge so concentrirt sein, dass die lose mercerisirte Baumwolle möglichst stark einläuft; Lauge von 15° Bé. z. B. bewirkt bei 2° keine genügende Verkürzung. Dasselbe gilt für das Mercerisiren unter Spannung. — Ausser Natronlauge sind auch unter anderem Salpetersäure und Schwefelsäure zur Erzielung des Mercerisirerfolges vorgeschlagen worden. Verdünnte Salpetersäure gibt kein entsprechendes Resultat. Erst bei einer Concentration von 38 bis 43° Bé. wird unter Spannung Seidenglanz erhalten.

Mercerisationsversuche von P. de Micheli (Färbz. 1903, 437) ergaben, dass Baumwolle, welche erst nach dem Bleichen

mercerisirt wurde, ganz anders ausfällt als Rohbaumwolle, welche ausgekocht und dann auf übliche Weise mercerisirt wird. Gebleichte Baumwolle wird beim Mercerisiren hart und steif; nach mehrmaligem Waschen mit warmem Wasser lässt diese Härte etwas nach, kommt indessen bei trockenem Zustande wieder zum Vorschein.

Mercerisiren. Nach Mittheilung von J. Hübner und W. Pope a. d. Internationalen Congress für angewandte Chemie ist zur Erzielung von Seidenglanz auf der Baumwollfaser nicht nur das Quellen und gleichzeitige Schrumpfen der Faser, sondern auch das Aufwinden des natürlich schraubenartig gedrehten Bandes, als welches die Baumwollfaser erscheint, erforderlich. — Wird eine Baumwollfaser mit Natronlauge von 65° Tw. (35,4° Bé.) behandelt, so bemerkt man, dass sich dieselbe rasch aufdreht, quillt und sich verkürzt. Die meisten Fasern winden sich so lange auf, bis die natürliche Drehung beinahe vollkommen verschwunden ist. — Die Faser erscheint sodann mehr oder weniger als ein runder unregelmässig gekrümmter Stab mit ziemlich glatter Oberfläche. Wird eine Baumwollfaser an einem Ende festgehalten und dann mit starker Natronlauge behandelt, so dreht sich dieselbe entweder nach rechts oder nach links auf, je nachdem die Faser im ursprünglichen Zustande nach links oder rechts gewunden erscheint. — Falls eine Faser, wie dies meistens der Fall ist, theilweise nach rechts und theilweise nach links gewunden ist, so erfolgt das Aufdrehen dementsprechend entweder erst nach links und rechts, oder umgekehrt. Dies wird jedenfalls dadurch bedingt, dass die eine der beiden natürlichen Drehungen stärker ist als die andere. Wenn nun die Faser während der Behandlung mit Natronlauge an beiden Enden im gestreckten Zustande festgehalten wird, sich also nicht verkürzen kann, und wenn dieselbe nach verschiedenen Richtungen gewunden ist, so erfolgt nicht nur einfaches Aufdrehen, sondern ein weiteres Drehen der theilweise aufgedrehten Faser in entgegengesetzter Richtung bez. in entgegengesetzten Richtungen. Die Faser erhält also wieder eine schraubenartige Drehung, jetzt jedoch mit dem Unterschiede, dass sie nach oder während des ersten Aufdrehens schwoll und dass nun die gerundete, nicht wie früher die bandartige Faser gedreht wird. Durch dieses Drehen entstehen eine Anzahl glatter, gerundeter Oberflächen, welche in verschiedenen Winkeln zueinander stehen und welche lichtreflectirend wirken. Die Faser erscheint daher glänzend. Der hohe Grad von Durchsichtigkeit, welchen die Baumwollfaser besitzt, macht es schwierig, die structurellen Einzelheiten durch die gewöhnliche Methode der mikroskopischen Beleuchtung zu erkennen. Da jedoch die Faser, obwohl amorph, doppelbrechend ist (in Folge innerer Spannung), so ist die Auffindung structureller Einzelheiten bedeutend erleichtert durch Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols. Bei Anwendung dieser Methode der Beleuchtung tritt die Anwesenheit des inneren Kanals, sowie von Eindrücken in der Faser durch Farbenunterschiede, welche man zwischen den einzelnen Theilen der Faser beobachten kann, deutlich hervor. Diese Unterschiede werden ver-

ursacht durch die Verschiedenheit der Verzögerung, welche die polarisirten Strahlen während des Durchganges durch die Faser erleiden. Um diese Farbenunterschiede möglichst ausgesprochen zu machen, ist es wünschenswerth, die Fasern mit elliptisch polarisirtem Licht zu beleuchten, welches man erhält, indem man über dem Polarisator $^1/_8$ Undulationsglimmerplättchen so einlegt, dass dessen Hauptrichtung einen Winkel von 45° zur Polarisationsebene des Polarisators bildet. Die Extraverzögerung um $^1/_8$ Wellenlänge, welche so dem durch die Faser gehenden Licht gegeben wird, hat einen ausserordentlichen Einfluss darauf, dass sie die structurellen Einzelheiten der Faser deutlich sichtbar macht. Es wurden daher mit Hilfe von elliptisch polarisirtem Licht Mikrophotographien in natürlichen Farben von einer gewöhnlichen, einer lose mercerisirten und einer gestreckt mercerisirten ägyptischen Baumwollfaser hergestellt, welche zeigen, dass das mikroskopische Bild der gestreckt mercerisirten Faser nicht, wie von verschiedenen Beobachtern angenommen (Lange und Anderen), das „Aussehen eines glatten Röhrchens" erhält, sondern dass dieselbe ganz deutliche Drehungen zeigt. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung bilden Skizzen von Schnitten von lose und gestreckt mercerisirten Fasern, welche mit Hilfe des Abbe'schen Zeichenapparates hergestellt wurden. Während die Schnitte der lose mercerisirten Fasern meistens rund sind, haben diejenigen der gestreckt mercerisirten Fasern mehr das Aussehen von Polygonen mit gerundeten Ecken. — Im Nachfolgenden ist der Einfluss verschiedener Reagentien auf die Baumwollfaser, im losen sowie im gestreckten Zustande, zusammengestellt. Natronlauge von 65° Tw. (35,4° Bé.). Die Fasern drehen sich sehr stark und schnell auf, sie schwellen und schrumpfen um 26,4 Proc. Das ungestreckte Garn zeigt keinen, das gestreckte Hochglanz. — 10 Th. Natronlauge von 28° Bé. und 1 Th. Wasserglas von 41° Bé. Die Fasern drehen sich nicht ganz so stark wie mit Natronlauge allein, sie schwellen stark und schrumpfen um 17,4 Proc. Die ungestreckte Baumwolle zeigt im Vergleich zum Rohgarn einen ganz schwachen Glanz, die gestreckte einen merklich geringeren Glanz als die mit Natronlauge allein behandelte. — Schwefelsäure von 114° Tw. (52,4° Bé.). Die Fasern drehen sich sehr stark, sie quellen und schrumpfen um 14,7 Proc. Die Fasern werden von der Säure sehr schnell angegriffen und theilweise aufgelöst. Die gestreckte Baumwolle glänzt ganz deutlich. — 2 Th. Natronlauge von 38° Bé. und 1 Th. Glycerin. Die Fasern drehen sich weniger und viel langsamer auf, sie schwellen und schrumpfen um 13,4 Proc. Das ungestreckte Garn glänzt ein wenig, das gestreckte Garn zeigt einen viel geringeren Glanz als das mit Natronlauge unter Zusatz von Wasserglas behandelte. — Salpetersäure von 83° Tw. (42,3° Bé.). Die Fasern drehen sich rasch und stark auf, sie schwellen weniger als die mit Natronlauge behandelten und schrumpfen nur um 9,5 Proc. Das ungestreckte Garn glänzt merklich, das gestreckte zeigt denselben Glanz wie das mit Natronlauge und Glycerin behandelte. — Salzsäure conc.

Die Fasern drehen sich stark auf, jedoch nicht so stark wie mit Natronlauge, sie schwellen sehr wenig und schrumpfen nur um 1,8 Proc. Das ungestreckte Garn zeigt eine Spur, das gestreckte merklichen Glanz. — Schwefelnatrium, 30proc. Lösung. Die Fasern drehen sich auf, sie schwellen viel weniger als mit Natronlauge und schrumpfen um 1,3 Proc. Das ungestreckte sowie das gestreckte Garn zeigen deutlichen Glanz. — Daraus geht hervor, dass das gestreckte Garn nur dann den höchsten Glanz erhält, wenn alle die drei günstigen Factoren, nämlich Aufdrehen, Schwellen und Schrumpfen der Fasern, in hohem Maasse zusammenwirken. (Vgl. Z. Farben. 1903, 317.)

Mercerisiren von Wolle. Nach Versuchen von C. Hesse (Oesterr. Woll. 1903) scheinen die Aussichten auf praktische Verwerthung der Natronbehandlung vorerst noch gering. Zur Erhöhung der Festigkeit ungefärbter Garne und Gewebe könnte das Verfahren u. U. gute Dienste leisten, viele Fachleute werden aber vor der ziemlich umständlichen Ausführung zurückschrecken. Dazu kommt noch die Gefahr, dass beim geringsten Versehen eine Zerstörung oder doch Schädigung des Materials unausbleiblich ist.

Patentirte Färbe- und Druckverfahren. Verbesserung von Indigofärbungen auf Pflanzenfaser. Nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 141 191) ist die Echtheit sowohl der mit natürlichem als auch der mit künstlichem Indigo hergestellten Färbungen, namentlich wo Chloren und Waschen in Betracht kommen, beschränkt, und es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, sie zu erhöhen. Von bekannteren Verfahren, welche zu diesem Zwecke vorgeschlagen wurden, seien erwähnt: die Behandlung der fertigen Färbungen mit Eiweiss und nachfolgendes Dämpfen, die Präparation mit Fettsäuren und Thonerde, ferner mit Tannin und Brechweinstein, Thiosulfat, Kupfersalzen oder das Dämpfen. Der Erfolg dieser Verfahren war jedoch nur gering, und das erstrebte Ziel war damit nicht erreicht. Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches die Echtheit namentlich gegen Waschen und Chloren im Verhältniss zu den unbehandelten Färbungen so bedeutend steigert, dass sie allen Wünschen der Praxis entspricht. Es besteht in der Behandlung der Färbungen mit Türkischrothöl allein oder vortheilhafter in der ein- oder mehrmaligen Behandlung mit Thonerdesalzen und Türkischrothöl in der bei der Türkischrothfärberei üblichen Weise. Ein nachfolgendes kurzes Dämpfen erhöht noch die Wirkung. Namentlich im Vergleich mit dem unbedeutenden Einfluss der fettsauren Thonerde ist die Wirkung des Verfahrens überraschend. Sie ist bei Färbungen mit synthetischem und mit Pflanzen-Indigo ganz gleich. — Es wird z. B. das mit Indigo gefärbte Garn in einem Bad von 10 Th. Türkischrothöl (Sulforicinoletat) und 90 Th. Wasser umgezogen, bis es gleichmässig durchdrungen ist. Dann wird ausgewunden und bei 50 bis 70° während 12 Stunden gut getrocknet. Hierauf wird das Garn mit essigsaurer Thonerde von 6° B. gleichmässig durchtränkt, abgewunden und abermals gut getrocknet.

Indigodruck auf Wolle und Seide. Nach Angabe derselben Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 139217) konnte Indigo bisher auf Wolle gar nicht und auf Seide nur mangelhaft aufgedruckt werden, da die gebräuchlichen Druckverfahren Alkali in solcher Menge oder in solcher Concentration erfordern, dass die thierische Faser dadurch angegriffen oder zerstört wird. Es wurden nun in den festen Hydrosulfiten, namentlich in den sehr luftbeständigen Doppelsalzen der hydroschwefligen Säure, z. B. Zinknatriumhydrosulfit und Zinkcalciumhydrosulfit, wie sie nach dem Verfahren des Pat. 125303 erhältlich sind, Mittel gefunden, welche den Indigo schon bei Gegenwart schwach alkalischer Substanzen, wie Borax, Magnesia, Wasserglas, Natriumphosphat, Soda, Bicarbonat, Seife u. s. w., zu reduciren vermögen und den Farbstoff auf der thierischen Faser in einer Weise zu fixiren gestatten, die allen Anforderungen an reine Nüancen und an Echtheit entspricht. Besonders die erwähnten Doppelhydrosulfite gestatten es, den Ansprüchen der Praxis in Bezug auf Beständigkeit genügende Druckfarben zu erhalten. — Das Verfahren besteht darin, dass das verdickte Gemisch von Indigo und dem Hydrosulfit, wie Zink-, Natrium- oder Zinkcalciumhydrosulfite, auf den mit einer alkalisch wirkenden Substanz, wie Borax, Wasserglas u. s. w., präparirten Stoff aufgedruckt, oder dass der Stoff direct mit einem verdickten Gemisch von Indigo, den erwähnten Hydrosulfiten und einer Substanz bedruckt wird, deren alkalische, lösende Wirkung erst in der Wärme zur Geltung kommt, wie z. B. Magnesia, Natriumbicarbonat. Durch den sich anschliessenden Dämpfprocess erfolgt dann die Reduction des Indigos und Fixirung des Indigweiss auf der Faser und durch Oxydation mittels Luft und Wasser die Ueberführung in Indigblau. — Das Verfahren gestattet, auf Wolle und Seide Farbtöne von einer bisher unerreichten Echtheit, vom hellsten Perlblau bis zum dunkelsten Schwarzblau zu erzeugen, ohne die Faser im Geringsten zu schwächen. Auf Seide haben die hellen Nüancen die werthvollen Eigenschaften des Nachtblaus, indem dieselben bei Tageslicht grünstichig blau, bei künstlicher Beleuchtung dagegen rein blau erscheinen. — Z. B. Indigodruck auf Wolle. 1. Der in einer 5proc. Boraxlösung geklotzte Wollstoff wird bedruckt mit folgender Mischung: 5 bis 50 g Indigo rein in Pulver, 25 bis 150 g Zinknatriumhydrosulfit bez. der äquivalenten Menge Zinkcalciumhydrosulfit, 170 bis 200 g Wasser, 800 bis 600 g Gummiverdickung (1:1). Hierauf wird etwa 3 Minuten im Mather-Platt gedämpft und im Rollenständer wie üblich vergrünt u. s. w. — Oder 2. der Wollstoff wird direct bedruckt mit einer Farbe, bestehend aus: 5 bis 50 g Indigo rein in Pulver, 25 bis 150 g Zinknatriumhydrosulfit, 50 bis 200 g Magnesia, feinst gemahlen, 220 bis 100 g Wasser, 700 bis 500 g Gummiverdickung (1:1). Die weitere Behandlung ist die gleiche wie oben. — Indigodruck auf Seide. Der in einer 5proc. Boraxlösung geklotzte Seidenstoff wird bedruckt mit folgender Druckfarbe: 5 bis 50 g Indigo rein in Pulver, 25 bis 150 g Zinknatriumhydrosulfit, 170 bis 200 g Wasser,

800 bis 600 g Gummiverdickung (1 : 1). Hierauf wird einige Minuten gedämpft im Mather-Platt und durch Spülen in Wasser bei Luftzutritt vergrünt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 141 450) hat sich gezeigt, dass an Stelle der alkalisch wirkenden Substanzen solche verwendet werden können, welche unter den während des Processes stattfindenden Bedingungen geeignete Lösungsmittel für Indigweiss sind, wie z. B. Acetin, Glycerin, Türkischrothöl. Die erwähnten Stoffe bilden auch mit dem Hydrosulfit und Indigo zusammen eine haltbare Druckfarbe, so dass diese direct auf das unpräparirte Material aufgedruckt werden kann. — Z. B. der Woll-, Seide- oder Baumwollstoff wird bedruckt mit einer Druckfarbe, bestehend aus: 10 Th. Indigo rein in Pulver, 40 Th. Zinknatriumhydrosulfit, 200 Th. Acetin, 150 Th. Wasser, 600 Th. Gummiverdickung (1 : 1). Nach dem Bedrucken wird etwa 2 Minuten im Mather-Platt gedämpft. Das Vergrünen geschieht, wie es beim Indigodruck allgemein üblich ist. — In dem Druckverfahren spielt das Acetin die Rolle des Lösungsmittels für das Indigweiss, welches durch die gelinde Reduction des Indigblau durch das Hydrosulfit während der kurzen Dämpfzeit von einigen Minuten ohne Druck entsteht. Die auf diese Art gebildete Indigweiss-Acetinlösung dringt dann in die Faser ein. Das Zusatzverhältniss des vorliegenden Verfahrens zu dem des Hauptpatentes stützt sich darauf, dass die angeführten Stoffe, wie Acetin, Glycerin, Türkischrothöl, ausschliesslich als Lösungsmittel für das Indigweiss dienen, also die im Hauptpatent angeführten alkalisch wirkenden Substanzen vertreten. Das Indigweiss löst sich nämlich vermöge seiner phenolartigen Eigenschaft in alkalischen Substanzen, ebenso aber auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Acetin, Glycerin, Türkischrothöl, Alkohol, Aether u. s. w. — Für die Anwendung von Glycerin und Türkischrothöl werden folgende Beispiele angegeben: Der Woll-, Seide- oder Baumwollstoff wird mit folgender Druckfarbe bedruckt: 10 g Indigo rein in Pulver, 150 g Glycerin, 50 g Zinknatriumhydrosulfit, 790 g Stärkeverdickung. Nach dem Druck wird getrocknet, hierauf im Mather-Platt 3 Minuten feucht gedämpft und durch Spülen in Wasser vergrünt wie beim Indigoglykosedruck. — Oder der Woll-, Seide- oder Baumwollstoff wird bedruckt mit einer Druckfarbe, zusammengesetzt aus: 20 g Indigo rein in Pulver, 200 g Türkischrothöl, 100 g Zinknatriumhydrosulfit, 680 g Stärkeverdickung. Hierauf wird wie vorher angegeben verfahren.

Indigoreservagedruck derselben Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 140 602). Die bisher übliche Art des Indigo-Reservagedrucks bestand darin, dass ein Schutzpapp mit Hand, Perrotine oder Rouleau auf den Stoff gedruckt, und dass dieser dann in der Tauchküpe ausgefärbt wurde. Zur Erzeugung eines reinen Weiss musste zudem der Stoff noch zuvor gebleicht werden. Ausser an diesem letzteren Missstand litt das Verfahren noch an dem Nachtheil einer umständlichen Ausführungsart, da man gezwungen war, auf

Tauchküpen zu färben, weil der gebräuchliche Schutzpapp bei den Durchzügen durch die Continueküpe nicht haften blieb. Ein stetiges Arbeiten war somit bei den seither üblichen Verfahren ausgeschlossen. Die Bestrebungen, ein Reservageverfahren für Indigo zu finden, welches gestattet, den bedruckten Stoff in der Continueküpe auszufärben, waren bisher ohne praktischen Erfolg. — Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches diesen Zweck erreicht und ausserdem den Vortheil hat, ein reines Weiss zu liefern, ohne dass ein vorheriges Bleichen des Stoffes nöthig wäre. Das Verfahren beruht auf der Verwendung von Bleisuperoxyd und der Eigenschaft dieser Substanz, 1. sich in geeigneter Bereitung mit dem Rouleau aufdrucken zu lassen, 2. auf der pflanzlichen Faser genügend festzuhalten, um mehrere Passagen der Continueküpe auszuhalten, und 3. bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure bleichend zu wirken (Abspaltung von Chlor). Von Wichtigkeit ist bei der Ausführung des Verfahrens, dass das verwendete Bleisuperoxyd von feinster Form ist. — Es werden z. B. 400 g fein gepulvertes Bleisuperoxyd mit 300 g Glycerin zusammen gemahlen und mit einem der gebräuchlichen Verdickungsmittel, beispielsweise Gummi und Wasser, auf 1000 g eingestellt. Die Menge des Verdickungsmittels richtet sich nach der erforderlichen Consistenz der Druckfarbe, welch letztere abhängig ist von der Art des Musters, der Walzengravure und dem Stoff. Der mit diesem Schutzpapp bedruckte Stoff wird an der Luft oder bei etwa 35° getrocknet und hierauf in der Continueküpe in der gewünschten Tiefe gefärbt. Nach dem Färben wird der Stoff zunächst in kaltem Wasser gespült, dann in Wasser von 45°, welchem für jedes Liter 20 g concentrirte Salzsäure zugesetzt sind, so lange bewegt, bis die reservirten Stellen vollständig weiss erscheinen; hierauf wird wieder in Wasser gespült.

Verfahren beim Färben von Indigo in der Küpe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 144 788). Das Färben von Faserstoffen mit Indigo in der Küpe unterscheidet sich von dem Färben mit anderen natürlichen oder künstlichen Farbstoffen vor Allem dadurch, dass es bisher nicht möglich war, tiefe Färbungen von Indigo in einer Färbeoperation, in „einem Zuge“, herzustellen. Diese Erscheinung beruht darauf, dass das Indigweiss in den gebräuchlichen Küpen nur im beschränkten Maasse Affinität zur thierischen oder pflanzlichen Faser besitzt, so dass bei einem einmaligen Zuge nur ein kleiner Theil des in der Küpe befindlichen Indigos als Indigweiss auf die Faser aufzieht und dementsprechend nur eine Färbung von gewisser Tiefe erhältlich ist. Es gelingt zwar, durch starke Concentration der Küpe tiefere Färbungen zu erhalten, doch sind diese dann nicht reibecht und wascheeht, d. h. nur oberflächlich mechanisch fixirt. Der einzige Weg, mit Indigo tiefe, reib- und waschechte Färbungen auf thierischer und pflanzlicher Faser zu erzielen, bestand bisher deshalb darin, durch mehrfache Wiederholung der Färbeoperationen den Indigo in genügender Menge auf der Faser zu fixiren, d. h. „in mehreren Zügen“

zu färben. Diese Methode erfordert jedoch sehr viel Zeit und viel Handarbeit und ist daher kostspielig. — Es ist nun gelungen, das umständliche und zeitraubende Färben in mehreren Zügen zu vermeiden, und es wurde ein Verfahren gefunden, Indigofärbungen von viel grösserer Farbtiefe in einem Zuge auf der Faser wasch- und reibecht zu fixiren, als es bisher möglich war. Es wurde nämlich festgestellt, dass die Affinität des freien Indigweiss zur Faser, sowohl pflanzlicher als thierischer, viel grösser ist als die des Indigweiss-Natron- oder Kalksalzes, wie sie in den bisher gebräuchlichen Küpen stets vorhanden sind. Nur war es nach den bisherigen Kenntnissen der Indigofärberei nicht möglich, in einer Küpe, die das freie Indigweiss enthielt, d. h. in einer neutralen oder sogar sauren Küpe Färbungen zu erzielen; denn das freie Indigweiss verhält sich wie eine Säure, die zu ihrer Lösung eines Ueberschusses von Alkali bedarf und aus der Lösung durch schwache Säuren, selbst durch Kohlensäure, unlöslich abgeschieden wird und in dieser ausgeschiedenen Form, wie vorauszusehen, keine Affinität zur Faser mehr besitzt. Durch Zusatz gewisser Substanzen, wie z. B. Gummi, Leim, Gelatine, Dextrin, Stärkekleister u. s. w., gelingt es nun, das Ausfällen des Indigweiss in der neutralen oder sogar sauren Küpe zu verhindern, und man kann ferner in derartig beschickten Küpen in einem Zuge reibechte Färbungen von einer Farbtiefe erhalten, wie man sie bisher nur durch Färben in mehreren Zügen bekommen konnte. — Das Wesen des vorliegenden Verfahrens besteht also darin, dass man zu der nach üblicher Weise hergestellten Küpe eine Substanz zusetzt, die die Eigenschaft besitzt, das Indigweiss in neutraler oder saurer Flüssigkeit in Lösung zu halten, und dass man dann nicht, wie bisher ausschliesslich gebräuchlich, die Küpe während des ganzen Färbeprocesses alkalisch hält, sondern dieselbe, während sich das Arbeitsgut in der Küpe befindet, durch allmählichen Zusatz von Säuren oder sauren Salzen bis zur neutralen oder sogar sauren Reaction bringt. Auch ist es zulässig, das Absättigen des Alkalis statt während des Färbeprocesses unmittelbar vor dem Eingehen mit dem Arbeitsgute vorzunehmen. — Zum Ansäuern der Küpe hat sich am besten eine verdünnte Lösung von Natriumbisulfit oder eine wässerige Lösung von schwefliger Säure bewährt; doch können auch andere saure Salze oder Säuren, die mit den in der Küpe befindlichen Salzen keine unlöslichen Niederschläge geben, wie Milchsäure, Salzsäure, Essigsäure u. s. w., Anwendung finden. — Von den in der Praxis verwendeten Küpen liefert die Hydrosulfitküpe die günstigsten Resultate, während die Küpen, die einen Bodensatz haben, wie z. B. die Zinkstaubkalk- und Eisenvitriolkalk-Küpe sich weniger für die neue Färbemethode eignen, da der Bodensatz den grössten Theil des zur Lösung des Indigweiss zugesetzten Körpers mechanisch zu binden scheint; nur in dem Falle, dass die klare Küpenflüssigkeit von dem Bodensatz abgezapft wird, geben auch diese Küpen bessere Resultate. — Das Verfahren eignet sich sowohl für thierische als für pflanzliche Faser, für die Färberei von Stück, Garn oder losem Material und dürfte vor

Allem für die Apparatenfärberei Werth besitzen. Man erzielt bei fast vollständiger Erschöpfung der Flotten in einem Zuge Küpenfärbungen von einer Farbtiefe, wie sie sonst nur in mehreren Zügen erreichbar waren. Die Durchfärbung ist eine vorzügliche, die Walk- und Reibechtheit eine grössere, wie die gleich tiefer, auf gewöhnlichem Wege hergestellter Färbungen. Ausserdem wird die Festigkeit der Faser, der Glanz und die Spinnfähigkeit namentlich von Wollmaterial durch die kürzere Arbeitsdauer und das Arbeiten in nicht alkalischer Küpe viel mehr erhalten als bei gewöhnlichen Küpenfärbungen. Das neue Verfahren soll an folgendem Beispiel erläutert werden, wobei noch bemerkt wird, dass die Menge des zur Lösung des Indigweiss zugesetzten Körpers sich ändert je nach der Natur des Körpers und je nachdem auf frischer oder alter Flotte gefärbt wird. — Z. B. Blau auf 50 k Kammzug, gefärbt auf dem Obermayer-Apparat. — Zur Darstellung des Hydrosulfits (2 hl) werden 24 *l* Natriumbisulfit 38 bis 40° B. mit 150 *l* Wasser von 20 bis 25° verdünnt, alsdann 4 k Zinkstaub, die mit Wasser angeteigt sind, langsam unter Umrühren hinzugegeben und noch 1/2 Stunde gerührt. Alsdann werden 3 bis 4 k gebrannter Kalk (je nach dessen Ausgiebigkeit) mit Wasser gelöscht und mit 20 *l* Wasser zur Milch angerührt und nach einer weiteren 1/2 Stunde der Hydrosulfitlösung zugesetzt. Das Ganze wird 1 Stunde nach dem letzten Zusatz ruhen gelassen und die klare Lösung abgezogen. — Zum Ansatz der Stammküpe werden 5 k gemahlener reiner Indigo (100 Proc.) und 6 *l* Natronlauge 40° B. (d. h. das Mindestmaass von Alkali, das nothwendig ist, um den angewendeten Indigo in das Indigweiss-Natronsalz überzuführen) mit 10 *l* Wasser verdünnt, alsdann 180 *l* obiger Hydrosulfitlösung hinzugegeben und so lange auf 60° erwärmt, bis aller Indigo gelöst und reducirt ist. — Zum Färben wird der Apparat mit 50 k gut genetztem Kammzug beschickt, mit der nöthigen Menge Wasser (je nach der Grösse der Maschine) gefüllt und dieses auf 50° erwärmt. Alsdann werden 40 *l* obiger Stammküpe (enthaltend 1 k rein Indigo) in den Apparat gebracht und die Maschine in Gang gesetzt. Hierauf werden 5 *l* Leimlösung (1 : 10) und darauf mittels Tropfapparat 6,5 *l* Bisulfit 40° B. mit Wasser verdünnt hinzugegeben, bis die Küpe sauer reagirt. Nach weiteren 15 Minuten ist die Küpe fast ganz ausgezogen; der Kammzug wird dann herausgenommen und in üblicher Weise oxydirt.

Erzeugung von Rosa auf Indigo. Nach H. A. G. Schumacher (D. R. P. Nr. 148 501) war es bisher in der Blaudruckerei mit Hilfe des Reservedruckes nur in der Weise möglich, auf Indigo weisse oder farbige Muster zu erzeugen, dass man auf die weisse bez. hellblaue, gestärkte und calandrirte Waare einen bleifreien oder bleihaltigen Schutzpapp aufdruckte und diese Druckmuster nach dem Färben der Waare und erfolgtem Absäuern durch geeignete Nachbehandlung in hellblau, gelb, orange, grün, crême- oder olivenfarben umwandelte. Ein Rosa auf nicht naphtolirter Waare oder nach einem anderen Verfahren ohne nachträgliches Dämpfen gab es auf diesem Wege jedoch noch nicht.

Unter Umgehung der verschiedenen Aetz- und Reserveverfahren nun, mittels derer ein Rosa erhältlich ist, wobei die Waare aber entweder vorher naphtolirt oder nachträglich gedämpft werden muss, ist es gelungen, die Rosafarbe auf Indiggrund in einfachster Weise mittels Pappreserve zu erzeugen, indem zu einem Weissreservepapp der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachte Farbstoff „Thiazinroth R" zugesetzt wird. — Die wie gewöhnlich für Pappreserve vorbereitete weisse Waare wird mit diesem Papp bedruckt und dann in der Küpe gefärbt, abgesäuert und gespült, wobei ein nachträgliches Dämpfen nicht erforderlich ist. Die Reserve erhält zweckmässig auf 1000 Th. eine Zusammensetzung von 400 Th. Pfeifenthon, 265 Th. Wasser, 150 Th. Kupfervitriol, 75 Th. essigsaurem Kupfer und 110 Th. Senegalgummilösung 1:1. Zu 1 k dieser Masse werden langsam 150 g Thiazinroth R zugeführt, die in 150 bis 200 g kochendem Wasser gelöst wurden. Die Pappmasse wird hierauf durchgeseiht und ist dann zur Benutzung zum Perrotinedruck fertig.

Das Verfahren zur Erzeugung von Weiss- und Buntreserven für Indigoartikel unter Verwendung der Continueküpe von F. Schaab (D. R. P. Nr. 144 286) besteht darin, dass man auf den Stoff die Reserve aufdruckt, hierauf mit Lösungen von kohlensauren bez. kaustischen Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen behandelt und dann nach gutem Trocknen in üblicher Weise in der Continueküpe ausfärbt. — Die druckfertige Baumwolle wird entweder auf der Perrotine oder Rouleaudruckwalze mit einer Reserve bedruckt von folgender Zusammensetzung:

20 k schwefelsaures Blei in Teig,
12½ k salpetersaures Blei,
7½ „ Bleizucker,
3 k Kupfersulfat,
6 l salpetersaures Kupfer 45 bis 50° B.,
3 k Alaun,
3 „ Leiogomme,
4 „ hellgebrannte Stärke,
8 „ Gummilösung 1:1,
½ k Talg;

oder von folgender Zusammensetzung:

10 l Lösung von Kupferacetat 1:5,
100 g Kupfernitrat,
1000 „ Weizenstärke,
1000 „ dunkelgebrannte Stärke,
100 „ Talg.

Weiter eignen sich noch zum Reserviren Aluminium-, Mangan-, Nickel- und Zinksalze. Die bedruckte Waare wird alsdann getrocknet und hierauf gepflatscht mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Potasche, welche zweckmässig mit etwas Verdickungsmittel, beispielsweise Stärke, versetzt ist. — Die gepflatschte Waare wird gut getrocknet und hierauf in der Zink-, Kalk- oder in der Natriumhydrosulfitküpe aus-

gefärbt, in bekannter Weise gesäuert und fertig gemacht. Auf diesem Wege wird der bekannte Weiss-Blauartikel erhalten. — Soll ein Bunteffect, z. B. Gelb-Blau, erzielt werden, so wird dies auf dem im Blaudruck allgemein bekannten Wege durch eine Bichromatpassage hergestellt. In vorstehendem Beispiel lässt sich unter Erzielung des gleichen Erfolges die Potasche durch Soda u. dgl. oder Natronlauge ersetzen.

Entwickeln von Färbungen der Schwefelfarbstoffe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 140 541). Um die mit gewissen Schwefelfarbstoffen hergestellten Färbungen zu bläuen, hat man bisher die Faser der Einwirkung oxydirender Mittel unterworfen; derartige Verfahren waren z. B. die Nachbehandlung mit chromsauren Salzen, mit Wasserstoffsuperoxyd, mit unterchlorigsauren Salzen in alkalischer Lösung, ferner das Dämpfen bei Luftzutritt, das längere Liegenlassen in warmer, feuchter Luft u. s. w. Es wurde nun festgestellt, dass die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die mit den genannten Farbstoffen hergestellten Färbungen durch die Gegenwart von Sulfiten ausserordentlich beschleunigt wird. Es genügt, die Färbungen mit einer Lösung von neutralem Natriumsulfit zu imprägniren, kurze Zeit zu verhängen und dann zu trocknen, um eine erhebliche Bläuung der Nüance zu erzielen; nicht mit Sulfit imprägnirte, sondern nach dem Spülen direct getrocknete Färbungen verändern sich unter den gleichen Bedingungen nur unerheblich. — Ob bei dem geschilderten Verfahren dieselbe Reaction stattfindet, die sonst auch durch die Luft allein (in diesem Falle aber nur sehr langsam) hervorgerufen wird, möglich erscheint, oder ob das Sulfit sich mit dem Farbstoff verbindet, oder ob schliesslich beide Reactionen neben einander verlaufen, ist eine Frage, die zur Zeit noch offen gelassen werden muss. — Z. B. wird eine mit 12 Proc. Katigenschwarz SW gefärbte Waare nach dem Spülen 1/4 Stunde lang in einem Bad umgezogen, in welchem für 1 *l* 50 g neutrales Natriumsulfit gelöst sind. Man quetscht alsdann ab, verhängt etwa 1 Stunde, spült und trocknet. — Oder die mit 4 Proc. Schwefelblau L extra gefärbte Waare kommt nach dem Spülen in ein Bad, welches im Liter 10 g neutrales Natriumsulfit enthält. Man bewegt die Waare bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Bade etwa 1/4 Stunde lang, quetscht dann ab, verhängt 1 Stunde, spült und trocknet. — In ähnlicher Weise verfährt man bei der Nachbehandlung solcher Färbungen, welche mit Kryogenschwarz, Schwefelschwarz 2 B extra, Immedialschwarz V extra, Immedialblau C, Pyrogendirectblau u. s. w. hergestellt sind.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 141 371) wurde gefunden, dass an Stelle des alkalisch reagirenden neutralen Sulfits ein saures Sulfit, wie z. B. Bisulfit oder eine angesäuerte Lösung von neutralem Sulfit oder aber auch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, angewendet werden kann. In Pat. 131 961 findet sich die Bemerkung, dass man bei der Nachbehandlung von Färbungen gewisser Schwefelfarbstoffe mit Bisulfit eine deutlich bläuende Wirkung erhält. Diese Wirkung ist jedoch nur eine sehr schwache, wenn die nachbehandelte Waare gespült

und getrocknet wird; dagegen wird sie erheblich, wenn die nachbehandelten Färbungen ungespült verhängt werden, so wie dies im Hauptpatent beschrieben ist.

Zum Färben von Schwefelfarbstoffen auf Baumwollstoffen mit seidenen Effectfäden setzt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 145877) dem Farbbade Dextrin zu und nimmt das Färben bei einer unterhalb 50° liegenden Temperatur vor. Man löst z. B. Schwefelschwarz T extra (15 Proc. vom Gewicht der Waare) in der gleichen Menge Schwefelnatrium und setzt die Lösung dem möglichst kurzen Farbbade (1 : 10 bis 1 : 15) zu, ausserdem fügt man auf 1 *l* Flotte 12 g Dextrin und 30 g Kochsalz, die man vorher in Wasser gelöst hat, zu. Hierauf färbt man $1^1/_2$ Stunden bei 40°, spült gut und seift zum Schluss mit 5 g Seife im Liter $^1/_2$ Stunde kochend. Bei härterem Gewebe ist es von Vortheil, dem Farbbad noch etwas Türkischrothöl zuzusetzen. — Aehnliche Resultate erhält man bei Anwendung anderer Schwefelfarben.

Verfahren zur Herstellung zweifarbiger Effecte auf Geweben aus Baumwolle und Seide durch Färben derselben mit Schwefelfarbstoffen bei Gegenwart von Leim oder Gelatine nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 138621). Während beim Färben mit Schwefelfarbstoffen nach den bisher üblichen Verfahren auf Geweben, die aus Baumwolle und Seide bestehen, beide Fasern in nahezu gleicher Tiefe angefärbt werden, hat sich gezeigt, dass ein Zusatz von Leim zum Färbebade die Seide gegen die Aufnahme von Farbstoff schützt. Bei Einhaltung nicht zu hoher Temperatur und besonders bei Benutzung von vorher mercerisirten Waaren ist es möglich, die Seide fast gänzlich ungefärbt zu lassen. — In einem Bade, welches auf 1 *l* 10 g Immedialschwarz (Schwefelschwarz, Katigenschwarz u. s. w.), 10 g Schwefelnatrium, 3 g Soda, 15 g Leim und 20 g Glaubersalz enthält, färbt man rohe oder mercerisirte Gewebe aus Baumwolle und Seide $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde bei 40 bis 50° und spült. Man erhält so eine tiefschwarz gefärbte Baumwolle und fast ungefärbte Seide, die nach Wunsch beliebig überfärbt werden kann. — Eine ähnliche Wirkung wie Leim zeigt Gelatine.

Verfahren zum Färben von Schwefelfarbstoffen in der Küpe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 146797). Die Schwefelfarbstoffe, welche durch Verschmelzen verschiedenartigster organischer Substanzen mit Schwefel mit oder ohne Schwefelalkalizusatz erhalten worden sind, spielen eine immer an Bedeutung zunehmende Rolle in der Färbereiindustrie. Die heute allgemein für diese Farbstoffklasse angenommene Färbemethode besteht darin, dass das Farbbad mit dem betreffenden Schwefelfarbstoff, mit Kochsalz, Soda und Schwefelalkali bestellt wird und das Färben nahe an Kochhitze so erfolgt, dass das Material möglichst vollkommen unter den Flottenspiegel gehalten wird. Diese Arbeitsweise bringt jedoch mancherlei Nachtheile mit sich und erfordert peinliche Aufmerk-

samkeit. Gelangt nämlich die Waare während des Färbeprocesses nur kurze Zeit an die Luft, so entstehen nicht wieder zu entfernende Unegalitäten durch fleckige Ausscheidungen von Farbstoff an den der Luft ausgesetzten Theilen. — Die Ursachen des unegalen und fleckigen Färbens der Schwefelfarben sind folgendermaassen zu erklären: Das Schwefelnatrium, welches entweder dem Farbstoff durch die Art seiner Herstellung schon beigemengt ist oder beim Lösen des Farbstoffs dem Färbebade hinzugegeben wird, besitzt ausser der lösenden Wirkung auf den Farbstoff reducirenden Einfluss. In der Farbflotte befindet sich neben gelöstem Farbstoff zur Leukoverbindung reducirter Farbstoff. Beide scheinen nun verschieden grosse Affinität zur Faser zu besitzen, und da die Leukoverbindung sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, so ist die Gelegenheit geboten, dass sich bei dem jetzt geübten Färben nahe bei Kochhitze auf dem Material, das mit der Luft in Berührung steht, unegale und fleckige Ausscheidungen bilden, die sich später, wenn sie bei weiterem Umziehen wieder in die Flotte gelangen, nicht wieder oder nur unvollständig verlieren, da in dem Bad kein Ueberschuss von Reductionsmitteln vorhanden ist. — Auf diesen Beobachtungen fussend wurde nun gefunden, dass man sehr gute Resultate beim Färben der Schwefelfarbstoffe dann erhält, wenn man diese vollständig in ihre Leukoverbindungen überführt, sie in dieser Form bei niederer Temperatur auffärbt und dann die Leukoverbindungen durch freiwillige Oxydation an der Luft oder durch andere Oxydationsmittel in den Farbstoff überführt, wenn man also die Schwefelfarbstoffe nach Art der Indigoküpenfärberei färbt. — Zum vollständigen Reduciren der Farbstoffe eignet sich nur die Hydrosulfitküpe; die Eisenvitriolkalk- sowie Zinkstaubkalkküpe liefern schlechte Resultate, welche wohl dadurch zu erklären sind, dass die Metallsalze mit den Leukoverbindungen der Schwefelfarbstoffe schwer- oder unlösliche Verbindungen eingehen. Zum Verküpen benutzt man zweckmässig nicht die rohen Schmelzen, sondern die durch Oxydation oder durch Ansäuern der gelösten rohen Schmelzen erhaltenen Farbsäuren. — Das Ansetzen der Küpe und das Färben in derselben verläuft im Allgemeinen wie beim Indigo; analog wie dort ist die Küpe alkalisch zu halten. Die Leukoverbindungen besitzen grosse Affinität zur Faser, sie ziehen schnell und gleichmässig auf und lassen sich durch kaltes Spülen nicht oder nur wenig von der Faser entfernen. Das „Vergrünen“ der Färbung beginnt unmittelbar nach dem Herausnehmen aus der Flotte und dem Spülen, erfolgt aber ausserordentlich gleichmässig. Ist die Farbstoffbildung durch Verhängen an der Luft beendet, so können die Färbungen durch weitere Nachbehandlung mit Metallsalzen oder anderen Oxydationsmitteln in vollkommen echte Färbungen übergeführt werden, wie es auch nach dem Färben im Schwefelalkalibad geschieht. Das Verhängen kann in vielen Fällen auch unterbleiben, indem man die Oxydation der Farbstoffe in dem Metallsalzbade (z. B. durch Kupfervitriol, Chromsäure u. s. w.) bewirkt. Wie bei der Indigoküpe kann man mit dem-

selben Material wiederholt auf die Küpe zurückgehen und so durch zwei und mehr Züge die Farben beliebig vertiefen und verstärken. Hierbei zeigt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass die nach dem ersten Zuge mit Oxydationsmitteln (z. B. Kupfersulfat) nachbehandelten Färbungen in dem zweiten und den folgenden Zügen unverhältnissmässig kräftigere und vollere Farben liefern, als nur an der Luft verhängte. — Das Verfahren ist namentlich noch deshalb von grösster Wichtigkeit, da das Verküpen der Schwefelfarbstoffe sich mit dem Küpenfärben des Indigo vereinigen lässt und es dadurch ermöglicht ist, mit Hilfe der anerkanntermaassen hervorragend echten Schwefelfarbstoffe in einer Küpe mit Indigo zusammen ebenso echte, aber wesentlich billigere Färbungen zu erzielen als mit Indigo allein, und echtere Färbungen als Indigofärbungen, die mit anderen Farbstoffen übersetzt sind. Zum Färben in der Küpe sind beispielsweise geeignet die Farbstoffe des Pat. 109352, Immedialblau C, Immedialschwarz G und V extra (Casella), Katigenblau (Bayer), Noir Vidal (St. Denis), Clayton-Echtschwarz D und andere Schwefelfarbstoffe. — Z. B. Ansatz einer Blauküpe: 4 k des Farbstoffs nach Pat. 109352 werden mit 60 *l* alkalischer Hydrosulfitlösung von 13° B. bei 50 bis 60° behandelt, bis die Farbe der Lösung braungelb ist. Die so erhaltene Leukoverbindung wird dann in die Farbkufe, die etwa 20 hl Wasser enthält, gegeben. Die Menge des zum Verküpen nothwendigen Hydrosulfits und Alkalis richtet sich nach den Eigenschaften des zu verküpenden Farbstoffs und der Natur des zu färbenden Materials und die Arbeitsweise wird, je nachdem loses Material, Garn, Stoff, Copse u. s. w. vorliegen, in ähnlicher Weise wie bei Indigo durchgeführt.

Verfahren zur Herstellung von Türkischroth oder Türkischrosa der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 138391) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die in üblicher Weise geölte und getrocknete Waare durch Erwärmen in verhältnissmässig verdünnten Lösungen von geeigneten Thonerdesalzen, welche hierbei an und für sich nicht dissociiren, aber ihren Gehalt an Thonerdehydrat gleichmässig und vollständig an die Faser abgeben, mit Thonerdehydrat beizt. — Die Pflanzenfaser wird in der üblichen Weise geölt, nach dem Trocknen aber nicht, wie bei dem bisher ausgeübten Verfahren, mit der Thonerdebeize beladen, wie dies durch Einlegen oder Foulardiren in verhältnissmässig sehr concentrirten Lösungen basisch schwefelsauren oder essigsauren Aluminiums, darauf folgendes Verhängen bez. Trocknen und schliessliches Fixiren mit Kreide, Natriumphosphat u. s. w. geschieht. Die geölte Faser wird vielmehr in verhältnissmässig dünne Lösungen geeigneter Thonerdesalze gebracht, wobei das zur Beizung erforderliche Thonerdehydrat durch allmähliche Dissociation dieser Thonerdesalze auf die Faser aufzieht, welcher Vorgang durch Erwärmen der Beizbäder unterstützt wird; die Fixirung des Thonerdehydrats auf der vegetabilischen Faser ist dabei eine so innige und vollständige, dass das Verhängen oder Trocknen sowohl als das

Fixiren in den Fixirbädern überflüssig wird. Die Waare, sei es Strang oder Stück, wird nach kurzem Spülen sofort in das Färbebad gebracht, das in der üblichen Weise mit Alizarin und Kalksalzen bestellt worden ist. Von wesentlichem Einflusse ist bei dem Verfahren die richtige Auswahl der Thonerdesalze. Als geeignet gefunden wurden in erster Linie: normale essigsaure, ameisensaure, milchsaure, rhodanwasserstoffsaure, phtalsaure Thonerde, ferner die Salze mit einem Ueberschuss von freier Essigsäure, Milchsäure oder Ameisensäure, sowie saure schwefligsaure Thonerde oder auch normale schwefligsaure Thonerde. — Geringe Mengen anorganischer Säuren können diese Salze enthalten, grössere Mengen hingegen beeinflussen den Process im ungünstigen Sinne. Der Zweck der zugesetzten organischen Säuren besteht darin, diese Dissociationsfähigkeit der Beize zu vermindern, wodurch der Beizprocess verlangsamt und eine innigere, eine egalere und bessere Färbung bedingende Beizung erzielt wird. Organische Säuren von hervorragender Lösungskraft, z. B. Weinsäure, Oxalsäure und Citronensäure, sind, in grösserer Menge an die Thonerde gebunden, nicht geeignet. Ganz geringe Mengen derselben wirken aber ähnlich günstig wie Essigsäure, Milchsäure und Ameisensäure. Ausserdem ist der Zusatz von geeigneten Mengen von Kalksalzen zu den Beizbädern ebenfalls von sehr guter Wirkung. Gänzlich ungeeignet sind die basischen Salze, wie basisch schwefelsaure und basisch essigsaure Thonerde, wie sie bisher in der Türkischrothfärberei Anwendung fanden. Diese basischen Thonerdesalze dissociiren nämlich bei der Verdünnung, wie dies bei dem vorliegenden Verfahren vorgesehen ist, schon vor der Vereinigung mit der Faser und lassen die Thonerde in Form stark basischer unlöslicher Salze schon im Bade ausfallen. Denselben Fehler zeigen auch die neutralen Salze der anorganischen Säuren. Ausgeschlossen sind ferner auch diejenigen Thonerdesalze, die an organische Säuren von hervorragender Lösungskraft (wie Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure) gebunden sind, weil sie ihren Thonerdegehalt nicht an die Faser abgeben, sondern im Beizbade in Lösung erhalten. — Der principielle Unterschied des neuen Beizverfahrens gegenüber den bis jetzt üblichen Alizarinfärbemethoden besteht also darin, dass die Beizung der vorher mit dem geeigneten Oelgrund versehenen Pflanzenfaser mittels sehr verdünnter Bäder, welche Thonerdesalze, gewisse organische Säuren und eventuell auch Kalksalze enthalten, in der Wärme erfolgt, wobei durch allmähliche und langsame Dissociation der Beizsalze eine sehr innige und gleichmässige Beizung erfolgt. — Bei diesem neuen Beizverfahren fällt das bei Garnen übliche Einlegen in die Beizbäder über Nacht, bei Stückwaare das Verhängen, in beiden Fällen das Trocknen und das Fixiren weg. Das Verfahren bringt also eine bedeutende Ersparniss an Dampf, Arbeitslohn und Apparatur mit sich, verkürzt die Arbeitsdauer um einen vollen Tag und steigert die Productionsfähigkeit. Ausserdem sind die erzielten Farben reibechter, gleichmässiger und weit besser durchgefärbt. Der Griff der Waare ist bei Anwendung des vorliegenden Verfahrens gleichfalls ein

viel günstigerer, weil die Faser mit weit geringeren Mengen Thonerde beladen ist. — Es werden z. B. 100 k Garn in bekannter Weise geölt, getrocknet und in ein Bad gebracht, das etwa 20 hl Wasser 30°, 2,5 *l* Milchsäure oder eine entsprechende Menge Essig- oder Ameisensäure und 15 bis 20 *l* essigsaure Thonerde 7° B. (normales Acetat) enthält; man erwärmt im Laufe von $^1/_2$ Stunde auf 45°, dann wird leicht gespült und in bekannter Weise gefärbt, gedämpft und avivirt. — Behandlung wie bei Beispiel I, aber auf 20 hl Wasser, 20 *l* essigsaure Thonerde 7° B. (normales Acetat), 2 *l* Essigsäure 8° B., 500 g essigsauren Kalk 18° B. — Behandlung wie bei Beispiel I, aber auf 20 hl Wasser, 20 *l* essigsaure Thonerde 7° B. (normales Acetat), 100 g Weinsäure, 500 g essigsauren Kalk 18° B.

Zum Färben mit einem blauen Anthracenfarbstoff des Pat. 129 845 küpt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 139 834) den Farbstoff mit alkalischen Küpungsmitteln und färbt aus der Küpe auf die Faser auf. 1 k Farbstoff (in Teigform) wird in 5 bis 10 hl Wasser von 50 bis 60° aufgeschlämmt oder fein vertheilt und mit 20 bis 30 *l* Natriumhydrosulfit von 10° B. als Küpungsmittel und 10 bis 15 k Natronlauge von 30° B. versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde ist der zuerst unlösliche Farbstoff in Lösung gegangen. Mit der so erhaltenen blauen Lösung oder Küpe lässt sich Baumwolle direct in echten blauen Nüancen färben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 139 835) lässt sich in gleicher Weise der Farbstoff des Pat. 133 686 (J. 1902, 235) auf der Faser fixiren. 1 k Farbstoff (in Teigform) wird in 5 bis 10 hl Wasser von 50 bis 60° aufgeschlämmt und mit 20 bis 30 *l* Natriumhydrosulfit von 10° B. und 10 bis 15 k Natronlauge von 30° B. versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde ist der zuerst unlösliche Farbstoff in Lösung gegangen. Die erhaltene blaue Lösung färbt Baumwolle in blauen Nüancen, die an der Luft gelb werden.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 142 963) lässt sich auch das nach dem Verfahren des Pat. 139 633 (s. d.) aus dem gleichen Ausgangsmaterial erhältliche Farbstoffgemisch, welches neben dem blauen Farbstoff des Pat. 129 845 (J. 1902, 228) grössere oder geringere Mengen eines gelben Farbstoffs enthält, in gleicher Weise auf der Faser fixiren. 1 k Farbstoff in Teigform, dargestellt nach Beispiel I des Pat. 139 633, wird in 5 bis 10 hl Wasser von 50 bis 60° suspendirt und mit 20 bis 30 *l* Natriumhydrosulfit von 10° B. und 10 bis 15 k Natronlauge von 30° B. versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde ist der zuerst unlösliche Farbstoff in Lösung gegangen. Die erhaltene blaue Lösung färbt Baumwolle in blauen Nüancen direct an, die an der Luft grün werden.

Entwickeln von blauen Azofarbstoffen aus Oxaminfarbstoffen nach Badische Anilin- u. Sodafabrik (D. R. P. Nr. 140 955). Bei einer Reihe substantiver Farben besteht ihrer chemischen Zusammensetzung entsprechend die Möglichkeit, sie auf der Faser zu diazotiren und alsdann durch Zusammenbringen mit geeigneten Substanzen, die man in

der Praxis kurzweg als Entwickler bezeichnet, in Farbstoffe neuer Art überzuführen. Die hierdurch bewirkten Erfolge liegen weniger in der Erzielung besonderer, auf andere Weise nicht erreichbarer Nüancen als in der meist sehr bedeutenden Erhöhung der Waschechtheit, speciell der Echtheit gegen Weiss in der Wäsche. Das Verfahren ist bekanntlich in grossem Maassstabe in der Industrie eingeführt, und es wird wohl in den meisten Fällen als Entwickler β-Naphtol verwendet, welches bei billigem Preise verhältnissmässig sehr gut waschechte Nüancen liefert, deren Lichtechtheit jedoch in vielen Fällen zu wünschen übrig lässt. — Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dass man in Bezug auf Lichtechtheit werthvollere Färbungen erhält, wenn man an Stelle von β-Naphtol 1 : 5- oder 1 : 8-Naphtylendiamin oder die im Pat. 122 475 beschriebene Acetonverbindung des letzteren als Entwickler verwendet. Die mit den neuen Entwicklern erzielten Nüancen sind den mit β-Naphtol erreichten ähnlich, übertreffen diese jedoch bedeutend an Fülle. Die schönsten, lebhaftesten Nüancen liefert 1 : 8-Naphtylendiamin; mit der Acetonverbindung des letzteren und 1 : 5-Naphtylendiamin entstehen gedecktere Töne. Besonders vorzügliche Resultate werden erhalten mittels der genannten, zum Theil überhaupt noch nicht benutzten Entwickler bei Verwendung der gemäss dem Verfahren der Pat. 75 469, 75 327, 93 276, 82 572 erhältlichen, sog. Oxaminfarbstoffe (B. A. S. F.), deren Kuppelungsfähigkeit auf der Anwesenheit von 1-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure oder 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure in Endstellung beruht. 100 k Baumwolle, gefärbt mit 5 k Oxaminschwarz N, werden in der üblichen Weise diazotirt mit $2^1/_2$ k Nitrit, 5 k Schwefelsäure von 66° B. (in 15 hl Wasser); hierauf wird gespült und kalt entwickelt mit $^1/_2$ k 1 : 8-Naphtylendiamindichlorhydrat, gelöst in 15 hl Wasser. Die so erzielte Entwickelungsfärbung ist blauschwarz. Eine ähnliche Nüance liefert 1 : 5-Naphtylendiamin, während die im Pat. 122 475 beschriebene Acetonverbindung des 1 : 8-Naphtylendiamins ein Schwarz von etwas gedeckterem, neutralem Ton liefert. — Ersetzt man in diesem Beispiel das Oxaminschwarz N durch Oxaminviolett, Oxaminblau 3 R, Oxaminblau 4 R, so erhält man tief schwarzblaue Nüancen, während Oxaminblau BG mehr violette Töne gibt.

Verfahren zur Verminderung der Aufnahmefähigkeit der Wolle für saure bez. durch Vor- oder Nachbeizen zu fixirende Wollfarbstoffe. Die Badische Anilin- u. Sodafabrik (D. R. P. Nr. 142 115) hat die Beobachtung gemacht, dass mässig starke Schwefelsäure von z. B. 60 bis 62° B. bei niederer Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer die Affinität der Wolle für die sauren Farbstoffe sowie für die durch Vor- und Nachbeizen zu fixirenden Wollfarbstoffe erheblich vermindert, und zwar ohne dass die Faser durch diese Operation leidet. Dagegen hat die so behandelte Wolle ähnlich wie die nach der Angabe bei Georgievics präparirte für Methylgrün sowie auch für andere basische Farbstoffe eine grosse Anziehungsfähigkeit erlangt. Auf dieses Verfahren zur Verminderung der Affinität der Wolle

für saure bez. Beizenwollfarbstoffe lassen sich in der Praxis die mannigfachsten Anwendungen gründen. Da nämlich die beschriebene Präparation sowohl an der losen, als auch an der versponnenen Faser, an der ungefärbten wie an der gefärbten vorgenommen werden kann (im letzteren Falle wird ein weiteres Anfärben erschwert bez. verhindert), so können mit Hilfe des Verfahrens die verschiedenartigsten Zweifarbeneffecte in Strang und Stück, insbesondere auch Melangen (Mischfärbungen) in Ganzwolle, Ganzseide und bei gemischter Faser (Wolle-Baumwolle, Seide-Baumwolle, Wolle-Seide) erzielt werden. Die grössten Gegensätze erhält man, wenn man Wolle, deren Aufnahmefähigkeit durch ihre Affinität erhöhende Mittel, wie Chlorirung in der üblichen Weise oder Behandlung mit Natronlauge und Traubenzucker, verstärkt worden ist und Wolle, die nach dem vorliegenden Verfahren behandelt ist, zusammen ausfärbt. — Als besonders geeignet für das vorliegende Verfahren haben sich aus den oben bezeichneten Gruppen bis jetzt die folgenden Farbstoffe erwiesen: Ponceau, Naphtolroth, Echtroth, Palatinscharlach, Erythrin, Sorbinroth, Azocarmin, Marsroth, Wollscharlach, Cochenilleroth, Palatinchromat, Lanafuchsin, Guinearoth, Guineabordeaux, Echtroth, Floridaroth, Hessisch-Säureroth, Azogrenadin, Victoriarubin, Azofuchsin, Brillantbordeaux, Echtsäurephloxin, Chromotrop, Tartrazin, Brillantgelb, Flavazin, Wollgelb, Lichtgrün, Blaugrün, Echtlichtgrün, Indigocarmin, Erioglauzin, Alizarin-Saphirol, Lanacylmarineblau, Kupferblau, Periwollblau, Lanacylviolett, Victoriaviolett, Palatinchromschwarz, Anthracenchromschwarz, Anthracensäureschwarz, Diamantschwarz, Kupferschwarz, sowie die verschiedenartigsten Combinationen dieser Farbstoffe. — Z. B. Man taucht die trockene, lose oder versponnene Wolle in ungefärbtem oder gefärbtem Zustand 2 bis 5 Minuten lang in eine Schwefelsäure von 60 bis 62° B. bei etwa 20° ein, quetscht ab oder schleudert und spült gut mit kaltem Wasser. — Concentration, Temperatur und Zeitdauer können nach Maassgabe der genannten Einschränkungen innerhalb gewisser Grenzen abgeändert werden.

Bedrucken pflanzlicher Faser nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 140 573). Im Pat. 132 402 (J. 1902, 526) ist ein Verfahren zum Bedrucken von pflanzlicher Faser mit den aus β-Amidoanthrachinon dargestellten blauen Farbstoffen der Pat. 129 845 und 129 848 beschrieben, welches darin besteht, dass man die Farbstoffe mit oder ohne Reductionsmittel unter Zusatz von Alkalien druckt und hierauf dämpft, oder dass man die Farbstoffe mit einem Reductionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali zieht. In den Pat. 133 686 und 136 015 (J. 1902, 236) ist nun ein gelber, gleichfalls aus β-Amidoanthrachinon gewonnener Farbstoff beschrieben, welcher wegen seiner analogen Eigenschaften dem oben bezeichneten blauen Farbstoff nahe kommt und im Allgemeinen neben dem letzteren gleichzeitig entsteht, wenn man gemäss dem Verfahren des Pat. 139 633 arbeitet. Weiterhin ist in der Patentschrift 139 634 die Umwandlung des gelben Farbstoffes in eine Hydroverbindung be-

schrieben. Diese gelben Farbstoffe können in gleicher Weise wie die blauen auch zum Drucken pflanzlicher Faser Verwendung finden. Man erhält auf diese Weise bei Verwendung der Farbstoffe des Pat. 133 686 und seiner Zusätze 136 015 und 139 634 rein gelbe Töne, so dass bei Anwendung eines Gemisches beider Farbstoffarten, wie ein solches z. B. auch direct nach dem Verfahren des Pat. 139 633 erhalten wird, mehr oder weniger nach gelb bez. blau hin spielende grüne Nüancen resultiren. Die Drucke sind von ausgezeichneter Lebhaftigkeit und Echtheit.

Beim Färben von Halbwolle mit Oxydationsschwarz gemäss Pat. 130 309 ist es nach G. Bethmann (D. R. P. Nr. 141 234) für die Erzielung praktisch verwendbarer Färbungen wesentlich, der mitverwebten Baumwolle ihre Festigkeit möglichst zu bewahren. Durch Behandlung mit Säure, besonders beim Kochen und Eintrocknen, wird erfahrungsgemäss die Baumwolle leicht angegriffen. Die Verwendung der Siedetemperatur bei der Vorbereitung und der Gebrauch mineralsäurehaltiger Klotzmischungen erscheint daher beim Färben derartiger gemischter Waaren unvortheilhaft. — Schon beim Ansieden der Wolle mit Säure erfolgt auch unterhalb des Siedepunktes Bindung von Säure, ohne dass sich die Wolle völlig sättigt. Gemäss Pat. 130 309 zusammengesetzte säurefreie Klotzmischungen entwickeln sich erfahrungsgemäss auf vorbereiteter Wolle nicht in der Trockenhänge; erst bei Zufuhr von Feuchtigkeit, am besten beim leichten Dämpfen, tritt Färbung ein. Dieses Verhalten der Wolle erscheint aus im Folgenden ausgeführten Gründen werthvoll für das Färben von Halbwolle. — Behandelt man eine schwach mit Säure vorbehandelte Halbwolle mit einer säurefreien Anilinklotzmischung, wie sie zum Färben von Wolle geeignet erscheint, so färbt sich beim Verhängen im erwärmten Oxydationsraume nur die Baumwolle. Die bei dieser Oxydation frei werdende Säure wird von der mitverwebten Wolle, welche durch die schwache Vorbehandlung mit Säure noch nicht völlig gesättigt ist, absorbirt. Eine erhebliche Schwächung der Baumwollfaser wird hierdurch vermieden, während die Wollfaser zu gleicher Zeit genügend neutralisirt wird. Durch darauffolgendes Dämpfen entsteht dann die Wollfärbung. — Zur Durchführung des Verfahrens behandelt man die Wolle bei etwa 50° $^1/_2$ Stunde mit verdünnter Säure entsprechend den im Hauptpatent 130 309 genannten Mengenverhältnissen. Die Waare wird hierauf in einer geeigneten Anilinklotzmischung imprägnirt und die Baumwollfärbung in der Hänge entwickelt. Durch darauffolgendes Dämpfen wird die Wollfärbung erzeugt. Man chromirt, spült und seift wie üblich. Es lässt sich auf diesem Wege auf gemischten Geweben wie Zanella und Serge ein völlig durchgefärbtes Oxydationsschwarz von hoher Echtheit erzeugen, ohne dass der Baumwollfaden erheblich angegriffen wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 145 403) wird bei der Entwickelung der Baumwollfärbung des Fasergemisches Salzsäure frei, welche von der Wollfaser absorbirt wird. Es hat sich nun ergeben, dass besonders bei sehr gleichmässig beschaffenen Fasergemischen durch diese Absorption

eine völlige Neutralisirung der Wolle erreicht werden kann, so dass diese Neutralisation die dem Klotzen vorausgehende Säurebehandlung ersetzen kann. Erheblich für das Gelingen der Färbung ist, dass sich in der Faser Chlorat im Ueberschuss befindet. Das Färben von Wolle haltenden Fasergemischen mittels Oxydationsschwarz ohne Vorbehandlung derselben mit Säure gewährleistet bequemeres Arbeiten und grössere Schonung der Baumwollfaser. Zur Durchführung dieses Verfahrens wird das Fasergemisch direct mit einer nach dem Verfahren des Pat. 130309 hergestellten Klotzmischung imprägnirt, hierauf in der Hänge die Baumwolle gut durchoxydirt und sodann die Wollfärbung durch mässiges Dämpfen mit trockenem Dampf entwickelt.

Ein brauner Azofarbstoff auf der Faser kann nach Th. Kircheisen (D. R. P. Nr. 139732) erzeugt werden, indem man das Fasermaterial mit einer heissen Gelbholzextractlösung behandelt, gleichmässig abwindet und in einer Lösung von diazotirtem Paranitranilin entwickelt (analog dem Paranitranilinrothverfahren). — Für Baumwolle müssen die Farbstoffe ziemlich alkalisch gefärbt werden. Die gebrauchte Flotte wird nicht ausgezogen und kann weiter benutzt werden.

50 g Baumwolle — 9 hl Flotte.
1,5 bis 3 g Farbstoff,
2 „ 4 „ calcinirte Soda,
15 „ 25 „ Kochsalz.

Bei 60° eingehen, während einer Stunde dreimal kochend machen. Durch Nachbehandlung mit den üblichen Metallsalzen (wie z. B. Kupfervitriol, Chromkali und Ferrosulfat) wird die Echtheit erhöht. Die Wolle wurde unter Zusatz von etwas Soda (um den Farbstoff glatter zu lösen) mit Glaubersalz und Essigsäure gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Metallsalzen, wie z. B. Kupfervitriol und Chromkali, erzielt man auch bei den Wollfärbungen noch sattere und echtere Abstufungen. — Das Verfahren lässt sich auch bei anderen Holzfarbstoffextracten, wie Catechu-, Blauholz-, Rothholz-, Quercitronextracten, anwenden, die Farbtiefe der erhaltenen Farbstoffe ist jedoch geringer.

Verfahren zur Herstellung von Farbkörpern in Pulverform aus Alizarin oder anderen Beizenfarbstoffen, welche befähigt sind, alle thierischen und pflanzlichen Fasern aus nur einem Bade direct zu färben, nach C. Knapstein (D. R. P. Nr. 143801) ist dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Lösung von Verbindungen, welche die Oxycarbonsäuren, Milch- oder Weinsäure, mit den Metallen Chrom, Aluminium oder Eisen bilden, entweder bei dem Herstellen dieser Salze aus den einzelnen Bestandtheilen oder nach ihrer Herstellung, Alizarin- oder andere Beizenfarbstoffe löst oder suspendirt und das Gemisch hierauf eintrocknet und pulverisirt. — Man löse 164 k Natriumaluminat in 4 hl Wasser und rühre in die Lösung 300 k Milchsäure von 60 Vol.-Proc. In diese Lösung gebe man langsam 222 k Aluminiumsulfat, in möglichst wenig Wasser gelöst, und nach beendeter Reaction

960 k Alizarin in 50proc. Paste. — Oder (II) man löse 164 k Natriumaluminat in 8 hl Wasser und löse in dieser Lösung wiederum 480 k Alizarin in Pulver. Nach vollendeter Lösung gebe man 150 k Weinsäure und nach beendeter Reaction 222 k gemahlenes Aluminiumsulfat hinzu. — Oder (III) in 8 hl Wasser löse man 717 k Chromsulfat und hiernach 150 k Weinsäure. Nachdem die Schwefelsäure durch Zusatz von 318 k calc. Soda abgespalten, füge man 688 k Cöruleïn in 50proc. Paste hinzu. — (IV) In 8 hl Wasser löse man 665 k Aluminiumsulfat und 150 k Weinsäure. 480 k trockenes Alizarin werden andererseits mit 240 k Natriumhydrat möglichst kurz gelöst. Letztere Lösung wird hiernach in die erste sorgfältig eingerührt. — Diese vier beschriebenen Lösungen werden hiernach eingedampft und die Rückstände getrocknet, gemahlen und gebeutelt. Vor dem Eindampfen können diesen Lösungen noch Stoffe zugesetzt werden, welche das Färben oder die Farbe beeinflussen, wie Säuren in fester Form (z. B. Oxalsäure oder Borsäure), saure Salze (z. B. Natriumbisulfit), normale Salze (z. B. Zinnchlorür), Körper, welche natürlich auch mit dem trockenen Pulver vermahlen und gemischt werden können. — Für die Anwendung der wie oben hergestellten Gemische mögen nachstehende Beispiele dienen. Türkischroth auf 50 k in üblicher Weise durch Oelen vorbereiteter Baumwolle. Man gebe ins kalte Färbebad: 2 k nach Beispiel I hergestelltes Alizaringemisch, 0,2 k Kreide, 0,5 k Essigsäure, techn. In diesem Bade wird das Garn 1/2 Stunde kalt behandelt, worauf seine Temperatur in 1 bis 2 Stunden zum Sieden gebracht wird. Hiernach wird das Garn noch 1/2 Stunde während des Siedens in dem Bade belassen. Das Bad sieht wasserklar aus. Die Weiterbehandlung des Garnes ist die beim Türkischrothfärben übliche. — Ferner Alizaringrün auf 50 k Seide. Man gebe ins kalte Färbebad: 50 *l* Bastseife sowie Essigsäure bis zur sauren Reaction, 8,5 k der nach Beispiel III hergestellten Verbindung. Mit der entbasteten Seide wird in das kalte Bad eingegangen, in 2 Stunden bis zum Sieden erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur ausgefärbt. Geseift, avivirt und lüstrirt wird wie üblich. — Angewendet werden die neuen Färbepulver zum directen Färben von Baumwolle, Wolle und Seide, bis zu den dunkelsten Färbungen, besonders auch zum Färben von Türkischroth in hoher Vollkommenheit, wofür bisher überhaupt Gemische von Alizarin und Beizsalzen noch nicht verwendet wurden.

Verfahren zum Färben von Seide und ähnlichen Fasern, sowie von Baumwolle und allen vegetabilischen Fasern mit Alizarin- und ähnlich färbenden Beizenfarbstoffen, von C. Knapstein (D. R. P. Nr. 146546) ist dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Materialien mit den Verbindungen gebeizt werden, welche durch die Einwirkung von Oxycarbonsäuren, speciell Wein- und Milchsäure, auf die aus ihren Salzen vollständig in Freiheit gesetzten Oxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens entstehen. Man löst z. B. in 6 hl Wasser 665 k Aluminiumsulfat und neutralisirt die an Aluminium gebundene Schwefelsäure durch Hinzufügung von 316 k calc. Soda oder

der äquivalenten Mengen Alkali-, Kalk- oder Baryumhydrat bez. ähnlich wirkender Carbonate oder Hydroxyde, worauf man 300 k Milchsäure von 60 Gew.-Proc. hinzufügt. Die angegebene Menge Milchsäure kann durch 150 k Weinsäure ersetzt werden. Das Färben mit vorstehender Beize wird durch nachstehendes Anwendungsbeispiel erläutert. Türkischroth, auf 50 k in üblicher Weise mit Oel vorbereiteter Baumwolle. Man gibt in das kalte Färbebad: 4,5 k Alizarin (20proc. Paste), 4,5 k Beize nach Beispiel I hergestellt, 0,1 k Kreide und 0,5 k Ameisensäure (techn. 25proc.). Das Garn wird in diesem Bade $^3/_4$ Stunden kalt behandelt. Hiernach treibt man die Temperatur in einer Stunde zum Sieden und belässt das Garn $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatur. Das Bad zieht wasserklar aus. Das gefärbte Garn wird gewaschen und wie üblich avivirt und rosirt.

Verfahren, Wolle für die Aufnahme von Farbstoffen unempfänglich zu machen, besonders für Zwecke der Buntfärberei und Melangen-Färberei. M. Becke und A. Beil (D. R. P. Nr. 137 947) haben gefunden, dass Wolle, welche zuerst in einem kochenden Bade mit Gerbstoffen und dann in demselben oder in einem gleichfalls heissen zweiten Bade mit gewissen Metallsalzen behandelt wurde, die Fähigkeit, Farbstoffe (soweit solche nicht durch Gerbstoff fixirbar sind) aufzunehmen, zum allergrössten Theil eingebüsst hat. Der Grad der Einbusse an Aufnahmefähigkeit für die Farbstoffe ist von der Menge des auf der Faser fixirten Tannins abhängig. Von den Metallsalzen, welche zur Fixirung des Gerbstoffes dienen, sind Antimonsalze und Chromsalze am geeignetsten. Das Chrom kann in Form von Chromaten oder Chromoxydsalzen angewendet werden. Thonerde- und Zinksalze haben geringere fixirende Kraft und üben deshalb keine so gute reservirende Wirkung aus. Zinnoxydulsalze geben hingegen unter gewissen Umständen befriedigende Resultate, insbesondere in Verbindung mit Chrom- und Antimonfixation zur Verstärkung der reservirenden Wirkung gegenüber Azofarbstoffen. Eisen- und Kupfersalze sind nicht so vortheilhaft, weil ihre dunkel gefärbten Lacke die Schönheit der erzielbaren Farbeneffecte meist beeinträchtigen. Titan liefert einen gelben Lack, der auch nicht in allen Fällen vortheilhaft ist. Der Gerbstoff wird in der Regel durch Anfärben der Wolle bei oder nahe an Kochhitze zum Aufziehen gebracht, doch kann dieses auch durch Aufdruck oder Klotzen und nachfolgendes Dämpfen bewirkt werden. Beim Aufdruck des Gerbstoffes lässt sich die Unempfänglichkeit für Farbstoffe auch nur an bestimmten Stellen der zu behandelnden Waare hervorbringen, wodurch mancherlei eigenthümliche Effecte erzeugt werden können. Die Unempfänglichkeit für Farbstoffe kann auch schon gefärbter oder mit Farbstoffen bedruckter Wolle ertheilt werden, indem man sie nachträglich mit Gerbstoffen und Metallsalzen behandelt. Verwendet man zum Vorfärben säurebeständige Farbstoffe, so kann man, wenn man die vorgefärbte und dann unempfänglich gemachte Wolle mit unbehandelter weisser Wolle verarbeitet, Wollwaaren erzeugen, welche sich beim nach-

folgenden Ausfärben in stark contrastirenden Farben, z. B. Olivgrün und Scharlach, Dunkelmarine und Orange, Rothbraun und Lebhaftgrün, ausführen lassen. Noch lebhaftere Contraste werden aber erzielt durch Anfärben der behandelten Wolle mit säurekochechten basischen Farbstoffen und nachfolgendes Ausfärben der aus diesen und unbehandelter Wolle erzeugten Waaren mit Wollfarbstoffen. — Das Verfahren kann auf die Wollfaser in jedem Stadium der Fabrikation von der losen Wolle angefangen bis zur fertigen Stückwaare angewendet werden, und zwar sowohl im Wege des Ankochens, des Klotzens als auch des Aufdrucks der Gerbstoffe. — Lose Wolle wird meistens nur im Wege des Ankochens vorbehandelt und dann für sich oder in Melangirung mit gewöhnlicher oder andersartig vorbereiteter Wolle oder auch in Mischung mit anderen Fasern auf Gespinnste und Gewebe verarbeitet. — Kammzug wird sowohl im Wege des Ankochens als durch Aufdruck entweder ganz oder stellenweise nach dem Verfahren behandelt, wonach er auf Garne und Stückwaare verarbeitet wird, welche das Ergebniss der Behandlung in Melangen-, Zwirn- und Webeffecten oder Combinationen dieser Effecte aufweisen. — Garne können als Stranggarne oder in Kettenform durch Ankochen, Klotzen oder durch Aufdruck der Präparation behandelt werden, auf Copsen, Kreuzspulen und Kettenbäumen jedoch nur im Wege des Ankochens. Durch Verarbeiten in Stück- und Wirkwaaren wird das Resultat des Verfahrens in den mannigfaltigsten Webeffecten zur Wirkung gebracht. Verwendet man für die Präparation Garne, welche vorher mit säurekochechten Farbstoffen gefärbt wurden, oder färbt man sie nach der Präparation mit säurekochechten basischen Farbstoffen aus, so erhält man Garne, welche als Effect- oder Leistengarne in Woll- oder Halbwollwaaren Verwendung finden können. — Für Stückwaare hat das Verfahren besondere Bedeutung zur Ausführung von Druckeffecten. Ein technischer Fortschritt liegt hier in dem Umstande, dass in vielen Fällen das übliche Vorbehandeln der Wolle für den Druck, insbesondere das Chloriren in Wegfall kommen kann. In sehr vielen Fällen wird man nämlich nur die Gerbstoffpräparation aufdrucken, dämpfen und dann mit Metallsalzen fixiren, das Aufbringen der Farbstoffe in den beliebigsten Zweifarbeneffecten aber im Färbewege vornehmen, wodurch das Chloriren der Wolle vollkommen überflüssig wird. Nur zur Erzielung von Mehrfarbeneffecten wird man verschiedenfarbige Tanninfarben aufdrucken, dann dämpfen, fixiren und dann die Grundfarbe im Färbewege aufbringen. In der Wahl der Druckmuster hat man vollkommene Freiheit, die Reserve kann in jedem beliebigen Muster, zur Imitation von Web- und Melangen-Effecten auch in Form feiner Linien, Punkte und Striche aufgebracht werden. Zur Herstellung des sog. Double-Face-Artikels wird die eine Seite des Stoffes im Ganzen einheitlich (uni) mit der Tanninfarbe bedruckt. — Auch für das Färben von Halbwollwaaren kann das Verfahren praktische Bedeutung erhalten, indem man der Wolle durch eine nicht zu energische Behandlung mit Gerbstoff und Metallsalzen nur einen Theil ihrer Aufnahmefähigkeit nimmt, sie der

Baumwolle in den Färbeeigenschaften dadurch ähnlicher macht und somit das Unifärben der beiden Fasern erleichtert. — Die nach dem Verfahren behandelte Wolle verliert die Aufnahmefähigkeit gegen alle Klassen von Farbstoffen mit Ausnahme natürlich gegen basische Farbstoffe, denen gegenüber die behandelte Wolle durch den Gerbstoff eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft erhält. — Beim Ausfärben der Gespinnste und Gewebe, welche die nach dem Verfahren behandelte Wolle neben unbehandelter Wolle enthalten, lassen sich in beliebiger Weise Farbencontraste von Hell und Dunkel, Farbe und Weiss, Farbe und Gegenfarbe erzielen, wie man sie sonst nur durch getrennte Färbeoperationen und nachheriges Verarbeiten der verschieden gefärbten Wolle erreichen kann. Die so in Reinwolle, z. B. mit basischen Farbstoffen und Säurefarbstoffen erzielten zweifarbigen Stoffe sind in ihren Farbenwirkungen schöner und mannigfaltiger als selbst Stoffe aus zweierlei Material, wie Wolle und Baumwolle. Noch mannigfaltiger lassen sich die Effecte gestalten, wenn man, wie oben angegeben, für die Farbenaufnahme unempfänglich gemachte, aber gefärbte Wolle mit verarbeitet, sowie wenn man ausser Wolle noch chlorirte oder anders gebeizte Wolle und andere Fasern, wie Baumwolle, Seide u. s. w., mit noch mehr abweichenden Färbeeigenschaften mitverarbeitet. Die schönsten Farbencontraste werden erzielt, wenn man die behandelte Wolle mit basischen Farbstoffen, und zwar besonders mit Azinen, Oxazinen, Safraninen, Thiazinen im essigsauren Bade nahe an Kochhitze ausfärbt, die unbehandelte Wolle aber bei etwa 80 bis 85° unter Zusatz von Glaubersalz und Essigsäure mit höher sulfurirten Säure-, Azo- oder Chromentwickelungs-Farbstoffen nachfärbt. Der Grad der Unempfänglichkeit für die gewöhnlichen Wollfarbstoffe ist von der Menge des angewendeten Gerbstoffes abhängig, verarbeitet man darum in einem Gewebe neben unbehandelter Wolle solche, die mit verschiedenen Mengen Tannin behandelt wurde, so kann man bei passender Wahl des Webmusters beim Ausfärben auch Farbenübergänge (Schatten, Ombrées) von Hell in Dunkel, von Farbe in Gegenfarbe stückfarbig zum Ausdruck bringen. Aehnliche Farbabstufungen lassen sich selbstverständlich auch durch Aufdruck verschieden starker Tanninfarben auf Stückwaare oder Garnen hervorbringen. — Es werden z. B. 100 k Wollgarn in einem kochenden Bade von etwa 30 hl Wasser, welches 25 k Tannin enthält, 1 Stunde bei Kochhitze umgezogen, dann werden sie in einem zweiten heissen Bade, welches mit etwa 30 hl Wasser und 15 k Brechweinstein bestellt wurde, 1/2 Stunde umgezogen und hierauf gespült, wobei es zweckmässig ist, dem Spülbade die Lösung von 3 k Zinnsalz und 3 k conc. Salzsäure zuzusetzen und einige Zeit darauf umzuziehen. Verwebt man das so vorbehandelte Wollgarn in beliebigen Mustern mit weissem unbehandelten Wollgarn, so erhält man eine Waare, welche man in beliebigen Farbenstellungen ausfärben kann, weil die behandelte Wolle Azo-, Säure-, Chromentwickelungs- und Beizenfarbstoffe unverhältnissmässig schwächer, basische Farbstoffe aber sehr kräftig und ganz unverhältnissmässig

stärker anzieht als die unbehandelte. — 100 k lose, gewaschene Wolle werden in der üblichen Weise mit Kaliumbichromat und Weinstein gebeizt und dann auf frischem Bade mit 10 k Cöruleïn A Teig unter Zusatz von 5 k Essigsäure in der üblichen Weise ausgefärbt. Nachdem das Farbbad völlig erschöpft wurde, setzt man die Abkochung von 25 k Sumachblättern zu und lässt noch 1 Stunde weiterkochen. Auf frischem Bade behandelt man dann die Wolle noch mit 5 k Brechweinstein und spült gut, oder man setzt den Brechweinstein auch demselben Bade zu und lässt noch $^1/_2$ Stunde weiter kochen. Wird die so behandelte Wolle mit der gleichen Menge weisser Wolle melangirt versponnen und dann z. B. auf einen Lodenstoff verarbeitet, so erhält man eine Waare, welche man in mannigfaltigen Contrasten durch Ausfärben mit Säure-, Beizen- oder Chromentwickelungsfarbstoffen in zwei Nüancen ausfärben kann. Färbt man die Waare z. B. mit Victoriascharlach 3 R im essigsauren Bade nahe bei Kochhitze aus, so erhält man einen in Scharlach und Olive melirten Stoff. Beim Ausfärben mit Flavazin F erhält man Gelb und Grünoliv, bei Verwendung von Orange G Orange und Olive u. s. w. — Oder man bereitet sich eine Druckfarbe, welche im Liter 200 g Tannin und 100 g Essigsäure von 8° B. sowie die nöthige Menge eines geeigneten Verdickungsmittels enthält; mit dieser Farbe wird die zu behandelnde Waare, z. B. Wollplüsch oder Kammzug, bedruckt, dann 1 Stunde ohne Druck in feuchtem Dampf gedämpft, hierauf auf ein heisses Bad gebracht, welches mit 5 Proc. Brechweinstein, bezogen auf das Stoffgewicht, bestellt worden ist, $^1/_2$ Stunde behandelt und dann gut gespült. Färbt man die so vorbehandelte Wolle mit Säurefarbstoffen aus, so erzielt man beliebige Nüancen in hell und dunkel. Färbt man zuerst mit geeigneten basischen Farbstoffen im essigsauren Bade aus und dann mit Wollfarbstoffen, so lassen sich die verschiedensten zweifarbigen Farbencontraste herstellen. Je nach der Wahl des Druckmusters lassen sich verschiedene Effecte erreichen, welche man durch Mitverwendung säurekochechter Farbstoffe in der Druckfarbe noch mannigfaltiger gestalten kann.

Zur Herstellung eines echten blauschwarzen Farbstoffes auf der Faser behandelt K. Oehler (D. R. P. Nr. 147 276) die mit der Diazoverbindung der 2:5-Amidonaphtol-7-sulfosäure imprägnirte Waare mit Alkalien. — 300 g 2:5-Amidonaphtol-7-sulfosäure werden unter Zusatz von 100 g calcinirter Soda in ungefähr 5 *l* heissem Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und dazu die Lösung von 150 g salpetrigsaurem Natron zugesetzt. Hierauf wird auf 10 *l* aufgefüllt. Mit dieser Mischung wird die genetzte und gut abgeschleuderte Baumwolle möglichst bald imprägnirt und von dem Ueberschuss durch Abschleudern befreit. Die Baumwolle behält auf diese Weise 60 bis 70 Proc. der Imprägnirungsflüssigkeit zurück, was ungefähr 2 bis 2,5 Proc. Amidonaphtolsulfosäure vom Gewichte des Färbegutes entspricht. Hierauf wird diazotirt. Zu diesem Zwecke wird die imprägnirte Waare mit verdünnter Salzsäure (50 : 1000) so lange behandelt, bis sie gleichmässig

genetzt ist. Nach halbstündiger Einwirkung wird abgeschleudert oder in Wasser gespült. Schliesslich wird in einem 80 bis 90° heissen Sodabade (25 g im Liter) die Farbe entwickelt. Nach 5 Minuten wird herausgenommen, gut gespült, nöthigenfalls geseift, abgeschleudert und getrocknet. — Zum Lösen der Amidonaphtolsulfosäure kann auch Aetznatronlauge in der Menge genommen werden, dass dabei das Dinatriumsalz entsteht. Auch zum Entwickeln kann Aetzalkali genommen werden. — Die so hergestellten Färbungen besitzen hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen Licht und chemische Einflüsse.

Verfahren zur Herstellung weisser und farbiger Reserven. Nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 147 632) wurde die Herstellung von Weiss und farbigem Druck unter oder auf Paranitranilinroth und anderen auf Baumwolle entwickelten Azofarben mittels Reserven bisher auf verschiedenartige Weise bewirkt. In erster Linie sind es reducirend wirkende Stoffe, wie Zinnoxydulsalze und Alkalisulfite, die sowohl durch Mitanwendung kräftig reservirender organischer Säuren: Oxsalsäure, Citronensäure, Weinsäure, wie auch durch Zusatz mechanisch wirkender Mittel (Paraffin, Wachs, Leim, Kaolin) zur Verwendung gelangen; seltener wird Bisulfit-Zinkstaub angewendet. Auch die Verbindung von zweifachschwefligsaurem Natron mit Aceton, der man eine reducirende Wirkung auf die Diazogruppe zuschreibt, wurde in Vorschlag gebracht. — Anderseits sind es Stoffe, welche mit den Diazoverbindungen lösliche, durch Spülen leicht zu entfernende Farbstoffe geben, wie Phenol, Naphtolsulfosäuren und andere Kuppelungsmittel, die für die in Frage kommenden Zwecke bereits vorgeschlagen worden sind. Nebenbei erwähnt sei noch die kräftig reservirende Wirkung des Tannins, die im Pat. 113 238 nicht für Weiss, sondern speciell für Herstellung waschechter Buntreserven empfohlen worden ist. — Es ist indessen eine bekannte Thatsache, dass mit der Verwendung der aufgeführten Mittel verschiedene Unzuträglichkeiten verknüpft sind, so z. B. müssen Zinnchlorür und Sulfite in beträchtlichen Mengen angewendet werden, so dass in 1000 Th. Zinnsalzreserve je nach der Menge der beigefügten mechanisch wirkenden Mittel 300 bis 500 Th. Zinnsalz enthalten sind, wodurch die Faser leicht angegriffen werden kann, und nur bei nachträglichem Säuern ein vollkommen reines und haltbares Weiss erhalten werden kann, während die Sulfitreserven, welche möglichst concentrirte verdickte Lösungen von Alkalisulfiten darstellen, nicht nur oft bis zu $^3/_4$ der Reservepaste an Sulfit enthalten und daher leicht fliessen, sondern auch zur Herstellung von Buntreserven mittels basischer Farbstoffe unbrauchbar sind. — Es wurde nun gefunden, dass Hydrazin und Hydroxylamin sowohl, wie ihre Derivate eine vorzügliche Reserve abgeben. Es entstehen hierbei Verbindungen, welche keinen Farbstoffcharakter besitzen und durch Spülen und Seifen der Druckwaare leicht entfernt werden können. Hierdurch ist ein Verfahren geschaffen, welches ohne einen der geschilderten Nachtheile ausgeführt werden kann, da die ge-

nannten Stoffe in verhältnissmässig kleinen Mengen gebraucht werden und weder die Faser angreifen, noch zerfliessen und überdies ein kurzes Dämpfen erlauben. Das neue Verfahren ist ferner dadurch ausgezeichnet, dass es dem Zeugdrucker ermöglicht, ausser den bisher üblichen Reserven unter Eisfarben noch andere Reserveerfolge zu erzielen und dadurch ganz neue Druckmuster zu schaffen. Im Folgenden seien einige der neuen Reservemittel aufgezählt: Hydrazin, Phenylhydrazin, Tolylhydrazine, α- und β-Naphtylhydrazin, Hydroxylamin, Phenylhydroxylamin, Benzylhydroxylamin, Phtalhydroxylamin, ihre Salze und ihre Sulfosäuren und deren Salze. — Eine Erklärung für die reservirende Wirkung der genannten Derivate kann nicht mit Sicherheit gegeben werden. Es kommen mehrere Reactionen dabei in Betracht: So kann z. B. β-Benzylhydroxylamin mit Diazobenzolchlorid in der Weise reagiren, dass sich Benzolazohydroxybenzylamin bildet. Andererseits ist bekannt, dass Hydroxylamin mit Diazobenzolsulfat unter Bildung von Diazobenzolimid oder unter Spaltung zu Anilin reagirt. Auch bei der Einwirkung von Hydrazin auf Diazobenzolchlorid sind mehrere Reactionen möglich, indem entweder Diazobenzolimid oder Anilin entsteht, wobei Buzylenderivate als Zwischenglieder angenommen werden können. Ferner kann bei der Diazotirung aufgefärbter substantiver Farbstoffe angenommen werden, dass die angewendeten Producte die salpetrige Säure verbrauchen und die bedruckten Stellen so vor Diazotirung schützen. Hierbei können Nitrosoverbindungen entstehen. Da es aber bekannt ist, dass Reactionen „auf der Faser“ oft anders verlaufen als „in Substanz“, so muss es als unbestimmt angesehen werden, ob eine Erklärung der Wirkungsweise des angewendeten Verfahrens mittels der obigen Reactionen das Richtige treffen würde. — Die Herstellung der Reserve erfolgt durch einfaches Lösen oder gleichmässiges Vertheilen des reservirenden Mittels in der Verdickung. Farbige Reserven werden durch Zusatz von geeigneten Farbstoffen und Fixirungsmitteln hergestellt. — Es gibt drei verschiedene Ausführungsformen des neuen Verfahrens: 1. Auf die üblichen, auf der Faser entwickelten unlöslichen Azofarben, z. B. die β-Naphtolcombinationen der folgenden (diazotirten) Basen: Anilin, p-Toluidin, m- und p-Nitranilin, Nitro-p-toluidin, α- und β-Naphtylamin, Amidoazobenzol, o- und m-Amidoazotoluol, Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diphenetidin, p-Nitro-o-anisidin u. s. w.; 2. auf das sog. Kuppelungsverfahren; 3. auf solche Farbstoffe, welche auf der Faser diazotirt und hierauf mit verschiedenen Bestandtheilen gekuppelt werden, wie z. B. Azomauve, Diaminschwarz, Primilin u. s. w. Nachstehende Beispiele erläutern die verschiedenen Anwendungen des Verfahrens: Reserveweiss unter Paranitranilinroth: Die Waare wird auf übliche Weise mit β-Naphtolnatrium geklotzt, getrocknet und mit folgender Reserve bedruckt: 100 g Phenylhydrazinsulfosäure teigt man an mit 246 cc Wasser; dann werden 50 cc Ammoniak von 23 bis 24 Proc. zugefügt und 4 g Rhodanammonium. Diese Lösung wird in 600 g Verdickung eingerührt. Letztere macht man wie folgt:

1200 g Weizenstärke,
600 „ gebrannte Stärke,
2000 „ Traganth 75:1000,
6200 cc Wasser.

Nach dem Drucken ist zu trocknen und auf einem Foulard mit einer Lösung von Diazoparanitranilin zu klotzen, zu lüften, kalt zu spülen, ein Bad von 60° heissem Wasser (10 bis 15 Minuten) zu geben und zu seifen (1/4 Stunde bei 60°, 2 g Marseiller Seife im Liter), zu spülen, zu chloren, nochmals zu spülen und zu trocknen. Beim Entwickeln im vollen Bade steigert man die Menge der Phenylhydrazinsulfosäure (die bei Weiss stets mit Ammoniak abzusättigen ist), bis auf 150 g auf 1 k Druckpaste. Bei einzelnen Farben, wie α-Naphtylaminbordeaux, wirken entsprechende Zusätze zum Diazobade, wie Kupfervitriol, günstig auf das Reserveweiss. — In Folge der Beständigkeit der Hydrazinsulfosäure kann man haltbare Reservepasten in grösseren Mengen zu jederzeitigem Gebrauche darstellen, diese sog. Stammreserve muss vor der Verwendung als Weissreserve mit Ammoniak neutralisirt werden. Sie wird wie folgt hergestellt:

Weisse Stärke	3000 g,
Dunkel gebrannte Stärke	1500 „
Traganth 75:1000	5000 „
Wasser	22000 „

sind in üblicher Weise zu verkochen, etwas abzukühlen, in ein Gefäss zu bringen und hierauf durch ein Sieb zu versetzen und zu verrühren mit Phenylhydrazinsulfosäure 4500 bis 6750 g (für Foulard bez. volles Bad). — Die Weissreserve bereitet man dann wie folgt:

Stammreserve	1000 g,
Ammoniak conc. (23 bis 24proc.) 0,914 spec. Gew.	70 cc,
bez.	105 „
Wasser 500 cc bez.	465 „
Rhodanammonium	7 g.

Buntreserven mit basischen Farbstoffen:

Stammreserve		1000 g,
Basischer Farbstoff	10 bis	50 „
Essigsäure 7,5 B.	50 „	100 cc,
Wasser und Stärkeverdickung	800 „	1000 g
Tannin	20 „	100 „
Essigsäure 7,5 B.	20 „	100 cc,
Wasser	20 „	100 „

Von basischen Farbstoffen eignen sich z. B.: Benzoflavin, Auramin, Thioflavin, Benzal- und Brillantgrün, Methylenblau, Marineblau, Echtgrau u. a. (Die Anwendung von phenylhydrazinsulfosaurem Ammoniak statt freier Säure ist, ganz oder theilweise, nicht ausgeschlossen und empfiehlt sich sogar beim Entwickeln im vollen Bade.) — Z. B.:

Stammreserve	1000 g,
Ammoniak conc. (23 bis 24proc.)	40 cc,
Basischer Farbstoff	30 g,
Essigsäure 7,5 B.	50 cc,
Wasser	440 „
Tannin	60 g,
Wasser	60 cc.

Buntreserven mit Beizenfarbstoffen:

Stammreserve	500 g,
Traganth 75: 1000	500 „
Ammoniak conc. (23 bis 24proc.)	35 cc,
Alizarinblau S in Pulver	75 g,
Wasser	400 cc,
Chromacetat 20° B.	100 „

Bei Buntreserven wird zweckmässigerweise auf nach Lauber-Caberti unter Antimonzusatz mit Naphtol geklotzte Waare gedruckt. Nach dem Trocknen wird 2 bis 3 Minuten gedämpft, abkühlen gelassen und in möglichst trockenem Zustande mit der Diazolösung auf dem Foulard geklotzt, gewaschen und geseift. Wenn die Farbe vermittels Durchziehen durch Diazolösung entwickelt wird, muss, je nach der Tiefe der Gravure, die angegebene kräftigere Stammreserve genommen werden. — Man kann auch ohne Antimonzusatz mit Naphtol präpariren und dafür bei basischen Farbstoffen mit Brechweinstein nachträglich behandeln. Auch der Reservedruck mit Albuminfarben ist anwendbar. Z. B.:

Chromgelbteig	400 g,
Glycerin	50 cc,
Terpentinöl	50 „
Albuminwasser 1:1	200 „
Traganthschleim 75:1000	300 „
Phenylhydrazinsulfosäure	100 g,
Wasser	150 cc,
Ammoniak conc.	30 „

Kuppelungsverfahren. 1. Färben mit Toluylenorange G (Oehler), spülen und trocknen. Bedrucken mit Anilindampfschwarz und Reserve (phenylhydrazinsulfosaures Ammoniak), trocknen, dämpfen, abkühlen lassen und durch diazotirtes Paranitranilin ziehen bez. damit klotzen, spülen, schwach seifen, nochmals spülen. — 2. Färben mit Toluylenorange R (Oehler), bedrucken mit Reserve (phenylhydrazinsulfosaures Ammoniak) und Zinkstaub-Bisulfit-Weissätze. Sonst wie vorstehend. — 3. Grundiren mit Toluylenorange G. Bedrucken mit Weiss- und Brillantgrünreserven, beide hergestellt aus phenylhydrazinsulfosaurem Ammoniak; ferner mit Dampfanilinschwarz und Zinkstaub-Bisulfit-Weissätze. Sonst wie vorstehend. — 4. Grundiren mit Toluylenorange R. Sonst wie unter 3. — 5. Grundiren mit Diazoorange (Oehler). Sonst wie unter 3. — 6. Grundiren mit Benzonitrolbordeaux (Bayer). Bedrucken mit Reserve (tolylhydrazinsulfosaures Ammoniak). Kreuzbeerenorange mit Zinnsalzüberschuss, Zinkstaub-Bisulfit-Weissätze. Sonst wie oben. — 7. Verfahren des Beispiels 6 unter Ersatz des Kreuzbeeren-

orange durch Methylenblau. — 8. Grundiren mit einem Gemisch aus Diazoorange und Benzonitrolbordeaux. Bedrucken mit Reserve (tolylhydrazinsulfosaurem Ammoniak), Brillantgrünätze, Zinkstaub-Bisulfit-Weissätze und Dampfanilinschwarz. Weitere Behandlung wie oben. — 9. Grundiren mit einem Gemisch aus Toluylenorange G und Diazoorange; phenylhydrazinsulfosaures Ammoniak als Reserve. Sonst wie unter 8. — 10. Grundiren mit einem Gemisch aus Toluylenorange G und Benzonitrolbordeaux. Sonst wie unter 9. — 11. Grundiren mit Toluylenorange G. Bedrucken mit Hydroxylaminchlorhydrat und Nachbehandeln mit diazotirtem Paranitranilin. — Die nach obigen Beispielen zur Anwendung gelangenden mitgedruckten Aetzfarben, als: Blau aus Methylenblau, Grün aus Brillantgrün, Kreuzbeerengelb, Aetzweiss, ferner Dampfanilinschwarz werden in bekannter Weise hergestellt. — Durch das Behandeln der gedämpften Waare mit Diazolösung erhält man Zeichnungen der ursprünglichen Farbe neben den Begleitfarben auf dunklerem Grunde. Im Uebrigen sind die nach dem sog. Kuppelungsverfahren erhältlichen Grundirungen und Diazoverbindungen anwendbar. — Der Vorzug dieser Arbeitsmethode vor den üblichen liegt: 1. in der leichten bez. billigen Herstellung satter, dunkler Böden; 2. in der vorzüglichen Widerstandsfähigkeit, z. B. Waschechtheit, dieser Böden; 3. in der Schonung der Baumwollfaser an den mit der Reserve und den Aetzfarben bedruckten Stellen, da die Reserve die Waare intact lässt und die Aetzen nur den ursprünglichen Grund zu entfärben haben und daher weniger kräftig angesetzt zu werden brauchen; 4. in der Herstellung neuer, bisher nicht erzielbarer Druckartikel.

Auf der Faser diazotirte und hierauf mit Aminen oder Phenolen gekuppelte Farbstoffe: 1. Grundiren mit Azomauve (Oehler), spülen, trocknen und bedrucken mit Reserve, trocknen, diazotiren und mit Toluylendiamin kuppeln. Ergebniss: Marineblau auf schwarzem Boden. — 2. Grundiren mit 10 Proc. Primulin in üblicher Weise, spülen und trocknen. Bedrucken mit Weiss- oder Buntreserve (letztere auch ohne Tannin anwendbar). Nach dem Trocknen pflatschen mit einer Lösung von 60 g Natriumnitrit, 70 cc Essigsäure von 1,056 spec. Gew. (7,5° B.) und 30 cc Salzsäure von 1,167 spec. Gew. (21° B.) im Liter. Nach partieller (für Ziegelroth) oder vollständiger Diazotirung des Primulins (5 bis 15 Secunden) spülen und entwickeln: für Roth in β-Naphtolnatriumlösung (2 g β-Naphtol und 5 cc Natronlauge 1,30 spec. Gew. = 34° B.) im Liter, für Braun in m-Toluylendiaminlösung (2 g m-Toluylendiamin und 3 g calcin. Soda im Liter), spülen und schwach seifen. Nach obigen Angaben kann man z. B. erhalten: a) reservirtes Primulingelb unter Primulinroth, b) Buntreserven auf Ziegelroth aus Primulin, c) Grünreserve auf Primulinroth, d) Buntreserven auf Primulinbraun. — Die in sämmtlichen Beispielen angeführten Mengenverhältnisse können je nach Umständen, z. B. der Tiefe der Gravure, der Flächenausdehnung der Druckmuster u. s. w., der Art und Weise der Entwickelung der Farben, entsprechend abgeändert werden.

Verfahren zur Erzeugung von Reserve- und Aetz-Effecten in der Zeugdruckerei, oder zur gänzlichen Zerstörung von Azofarben auf Textilstoffen, von E. Knecht (D. R. P. Nr. 138503) ist gekennzeichnet durch die Anwendung eines Titanoxydulsalzes, welches als Schutzbeize, Aetzpaste oder in Lösung zur Verwendung kommt. — Beispiel 1. Erzeugung einer weissen Reserve unter Paranitranilinroth auf Baumwollstückwaare: Nachdem die Stücke in der üblichen Weise mit Betanaphtol präparirt worden sind, werden sie mit einer Schutzbeize oder Reserve bedruckt, welche aus 100 g Dextrinverdickung und 10 g Titantrichlorid besteht. Nach dem Trocknen bei mässiger Temperatur wird der bedruckte Stoff durch eine Lösung von diazotirtem Paranitranilin und essigsaurem Natron hindurchgezogen. Nachdem die Stücke so lange mit der Diazolösung in Berührung gewesen sind, bis sich die Farbe an den ungeschützten Theilen entwickelt hat, werden sie gewaschen und getrocknet. — 2. Herstellung eines weissen Aetzeffectes auf Baumwoll-Stückwaare, welche mit Benzopurpin 4 B gefärbt worden ist. Das gefärbte Gewebe wird mit einem Aetzmittel bedruckt, welches wie folgt hergestellt wird: 100 g einer Verdickung von geeigneter Consistenz, zweckmässig aus stark gebrannter Stärke hergestellt, werden mit 1 bis 5 g Titantrichlorid und 2 bis 10 g Rhodanammon gemischt. Nach dem Druck wird das Gewebe getrocknet, zwei Minuten lang in einem geeigneten Apparate gedämpft und dann gewaschen. — 3. Vollständige Vernichtung von Azofarbstoffen auf Geweben: Es wird eine warme oder heisse Lösung von Titantrichlorid hergestellt, in welche das gefärbte Gewebe eingebracht und etwa 15 Minuten lang in Bewegung gehalten wird. Die Stärke der Lösung wird sich naturgemäss nach der Tiefe der Färbung und nach der Natur des Farbstoffes richten. In der Regel wird aber das Gewicht des zu verwendenden Titantrichlorids nicht mehr als 5 Proc. des Gewichtes des zu behandelnden Gewebes ausmachen. — An Stelle des in den Beispielen angeführten Titantrichlorids können entsprechende Mengen Titanoxydul-Sulfat-, -Oxalat, -Rhodanür oder andere Titanoxydul-Salze zur Verwendung gelangen.

Zum Aetzen gefärbter Gewebe empfiehlt die Neue Augsburger Kattunfabrik (D. R. P. Nr. 143048) Zinkstaub und neutrales Kaliumsulfit. Die auf der Faser aus diazotirtem p-Nitranilin oder aus diazotirtem α-Naphtylamin durch Kuppelung mit β-Naphtol dargestellten Farben konnten bisher nicht in befriedigender Weise weiss geätzt werden. Es hat sich nun gezeigt, dass man dieses mit einer einfachen billigen Druckfarbe erreichen kann, und zwar werden durch Anwendung einer aus Zinkstaub und neutralem Kaliumsulfit dargestellten Druckfarbe die genannten Farben tadellos weiss geätzt. Zur Erzielung dieser Wirkung genügt bereits ein einmaliges Durchführen der bedruckten Gewebe durch den Vordämpfer. Die neue Druckfarbe kann beispielsweise aus folgenden Bestandtheilen bestehen: 40 g Zinkstaub, 20 g Kaliumsulfit 40° B. (spec. Gew. 1,383 = 37 Proc. K_2SO_3), 10 g

Glycerin und 30 g Gummiwasser. Es wird dadurch ein ausgezeichnetes Weiss erzielt. — Das Verfahren kann auch variirt werden, indem man der Druckfarbe verschiedene Zusätze gibt oder durch vorheriges Pflatschen der Waare. Es erweisen sich hierzu z. B. Borax, Soda, Phenol, Ferrocyankalium, citronensaures Ammon u. dgl. als geeignet.

Verfahren zur Herstellung bunter Effecte auf Geweben durch Fixiren von Naphtoldämpfen auf denselben und nachträgliche Entwickelung in Diazoverbindungen. Nach C. Schoen und E. Schweitzer (D. R. P. Nr. 145 375) ölt man die zum Bedrucken bestimmte Waare mit einer Lösung von 40 g Türkischrothöl 50 Proc. auf 1 *l* Wasser. Als Druckfarben verwendet man:

Druckfarbe für Blau:

28	*l*	Stärke-Traganth-Verdickung,
4	„	Essigsäure,
540	g	Nilblau R (B. A. S. F.),
450	„	Methylviolett B L (Casella),
225	„	Weinsteinsäure,
2300	„	Tannin,
2300	„	Essigsäure.

Druckfarbe für Grün:

9	*l*	Stärke-Traganth-Verdickung,
3	„	Essigsäure,
320	g	Auramin II (B. A. S. F.),
40	„	Marineblau B N (B. A. S. F.),
1125	„	Tannin.

Für Schwarz nimmt man gewöhnliches Blauholzschwarz, für Puce Alizarin mit Chrombeize. Nach dem Drucken wird die Waare in mit β-Naphtolnatrium präparirte Mitläuferuntertücher eingewickelt und $^1/_2$ bis 1 Stunde gedämpft. Strömender Dampf ist dabei zu vermeiden. Um dem Uebelstande vorzubeugen, dass die äusseren Lagen des aufgerollten Stückes nach dem Entwickeln in Paranitrodiazolbenzol heller ausfallen, genügt es, das zu dämpfende Stück in einen etwas längeren Mitläufer einzurollen. Die Concentration der Naphtolnatriumlösung richtet sich nach der Schwere der gedruckten Waare. — Für Waare, von welcher 100 m 10 k wiegen, genügen 20 g β-Naphtol, 20 g Natronlauge von 40° B. auf 1 *l* Wasser. Für 18 bis 20 k Gewicht für 100 m verwendet man 40 bis 50 g β-Naphtol, 40 bis 50 g Natronlauge 40° B. auf 1 *l* Wasser. Nach dem Dämpfen wird wie gewöhnlich durch Diazolösung gezogen, gewaschen, durch Brechweinstein genommen und geseift. — Der Türkischrothölpräparation kann u. U. etwas Soda oder eine alkalische Brechweinsteinlösung zugegeben werden. — Worauf es zurückzuführen ist, dass aus den mit Naphtolnatrium präparirten Mitläufern das freie Naphtol sublimirt, ist noch nicht aufgeklärt; die Thatsache selbst aber ist sicher festgestellt. Vielleicht mag unter dem Einfluss des Dampfes eine Dissociation des wenig beständigen Natriumsalzes des Naphtols stattfinden. Die ersten Versuche wurden gemacht, indem die Mitläufer nach dem Präpariren mit Naphtolnatrium durch ein Essigsäure-

bad hindurchgenommen wurden, um das Natron zu neutralisiren. Die weiter angestellten Versuche haben indessen gezeigt, dass diese Neutralisation überflüssig ist. Die noch in den Tanninfarben zurückbleibende Essigsäure genügt vollkommen, um beim Dämpfen das Natron zu neutralisiren. Bekannt ist, dass, wenn mit Naphtolnatrium präparirte Stücke bei Fixirung aufgedruckter Tanninfarben zu lange durch den Dampfapparat von Mather & Platt hindurchgenommen werden, der grösste Theil des Naphtols sich verflüchtigt.

Verfahren zur Darstellung einer zur Verstärkung der Lichtechtheit von Färbungen dienenden Lösung von Zinkpolyglykosat von A. v. Grabowski (D. R. P. Nr. 139 954) besteht darin, dass man auf eine Lösung von Glykose oder Stärkesirup ein Zinksalz und ein Alkali in einer Menge, welche zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction führt, einwirken lässt. In 150 g Kartoffelstärkesirup werden 20 g Chlorzinklauge von 63° B. eingetragen und beide Bestandtheile innig vermengt. Zu dem Gemisch werden dann 28 g Natronlauge von 35° B. unter Umrühren zugefügt. Nach Beendigung der Reaction, welche man daran erkennt, dass das Ganze eine klare, homogene, neutrale oder schwach alkalische Masse bildet, wird das neue Product als solches verwendet. Die Zusammensetzung des Polyglykosates berechnet sich aus den Mengenverhältnissen des Beispieles auf folgende Weise: Der im Beispiel erwähnte Stärkesirup enthält 56 Proc. Glykose, die Chlorzinklösung von 63° B. enthält 63,2 Proc. $ZnCl_2$, die Natronlauge 26,7 Proc. NaOH. Dementsprechend wirken im gegebenen Beispiel 12,64 g $ZnCl_2$ und 7,48 g NaOH auf 84 g $C_6H_{12}O_6$ und die 10,76fache Menge bilden: 136 g $ZnCl_2$, 80,5 g NaOH und 903,8 g $C_6H_{12}O_6$.

Verfahren, auf Textil- und sonstigen Waaren erzeugte Färbungen und Drucke lichtecht zu machen, von A. v. Grabowski (D. R. P. Nr. 141 508) besteht darin, dass man den mit beliebigem Farbstoffe gefärbten Gegenstand einer Nachbehandlung mit einem aus Zink, Alkali und Zucker hergestellten Präparate unterwirft. — Eine mit einem basischen Farbstoff, z. B. Brillantgrün oder Smaragdgrün, Methylviolett, Victoriablau, Türkisblau, oder Rhodamin, Fuchsin oder Rubin, auf Tanninantimonbeize ausgefärbte Baumwollwaare wird mit einer verdünnten wässerigen Lösung des erwähnten Präparates aus Zink, Alkali und Zucker imprägnirt und hierauf getrocknet. Diese Behandlung verleiht der Färbung eine relativ grosse Lichtechtheit, wie durch besondere Belichtungsversuche festgestellt wurde. — Wird Textilwaare, welche mit einem basischen Farbstoffe auf Tanninbeize bedruckt ist, nach dem Dämpfen, Waschen und Trocknen mit einer wässerigen Lösung des Präparates imprägnirt und dann wieder getrocknet, so ist der Erfolg ein ähnlicher. In gleicher Weise verhalten sich auch die mit allen anderen Farbstoffen ausgefärbten Waaren. Eine in alkalischer Flotte mit einem direct färbenden Farbstoff, z. B. mit Benzopurpurin, Benzoblau, Thiazolgelb, Geranin ausgefärbte Waare und ebenso die mit

Beizfarbstoffen hergestellten Drucke und Färbungen, sobald diese an und für sich wenig lichtecht sind, wie z. B. Chromviolett, Chromgelb, werden in der gleichen Weise mit dem gleichen Erfolge mit dem Präparat imprägnirt. Schliesslich kann das Präparat auch der Appreturmasse zugesetzt und die gefärbte oder gedruckte Baumwollwaare damit gestärkt und fertig gestellt werden. Es können jedoch nicht nur Textilwaaren bez. Ausfärbungen lichtecht gemacht werden, sondern ebenfalls Drucke und Färbungen auf allen anderen Waaren. Werden z. B. zum Druck fertige Farblacke, z. B. Tanninantimonlacke eines basischen Farbstoffes verwendet, so kann das Präparat der Druckfarbe direct beigefügt werden. In gleicher Weise verfährt man mit Färbungen, welche auf dem Wege des Klotzens hergestellt sind, wobei man das Präparat der Klotzbrühe beifügt.

Verfahren zum Färben mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen von C. Dreher (D. R. P. Nr. 139 059) ist gekennzeichnet durch die Mitanwendung von Acetaten oder Formiaten der Erdalkalien: des Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums, sowie Acetaten, Formiaten und basischen Salzen des Aluminiums und Chroms, z. B. basischen Sulfaten und Chloriden. — Es wird z. B. lohgares Leder vorgebeizt durch 2 Stunden dauerndes Einlegen in kalte, basisch schwefelsaure Thonerde von 3° B., hergestellt durch Abstumpfen einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit 25 Proc. calcinirter Soda vom Gewicht der schwefelsauren Thonerde und Verdünnung mit Wasser auf obige Stärke. Dann färbt man 25 Minuten bei 50° aus mit einer Lösung, enthaltend 1 g Gelbholzextract und 21,2 g Titanammoniumoxalat im Liter Wasser; hierauf wird gespült. — In ganz gleicher Weise kann man statt basisch schwefelsaurer Thonerde essigsaure oder ameisensaure Thonerde oder die entsprechenden Chromverbindungen anwenden. Man erhält nach dem obigen Färbeverfahren ein sattes Orangegelb. — Oder man legt lohgares Leder 12 Stunden ein in die kalte Mischung gleicher Theile einer Lösung von 10 g Titankaliumfluorid und 20 g festem Blauholzextract im Liter Wasser und behandelt dann, ohne zu spülen, 10 Minuten in einer kalten 5proc. Lösung von Calciumacetat nach; dann spült man. — In ganz gleicher Weise kann man die Acetate und Formiate aller Erdalkalien anwenden und die basischen Sulfate und Chloride des Aluminiums und des Chroms. Man erhält ein sattes Schwarz. — Oder man behandelt lohgares Leder 6 Stunden in einer kalten 2proc. Gelbholzextractlösung vor und legt dann, ohne zu spülen, in eine kalte 1proc. Titankaliumoxalatlösung ein, der man $^1/_{10}$ ihres Volumens von einer 5proc. Aluminiumacetatlösung zugesetzt hat. Man erhält auf diese Weise ein sattes Orangegelb. In gleicher Weise lassen sich auch Chromacetat und die Formiate des Aluminiums und des Chroms sowie deren basische Sulfate und Chloride verwenden. — Man kann auch mit der Farbstofflösung das Leder bürsten, z. B. mit einer warmen Auskochung von 200 g Blauholz im Liter Wasser, und dann die Farbe dadurch entwickeln, dass man das Leder dann eintaucht in eine 30° warme 1proc.

Lösung von Titankaliumoxalat, welcher für jedes Liter 0,1 *l* einer 5proc. Aluminiumacetatlösung zugesetzt sind. — Ebenso kann man abwechselnd mit der Farbstofflösung und der Mischung des Titansalzes und des Hilfssalzes bürsten. — In gleicher Weise, wie man mit Blauholz ein sattes Schwarz und mit Gelbholz ein sattes Orangegelb erhält, erzielt man nach den vorstehenden Färbemethoden durch Verwendung von Rothholz oder Alizarinroth ein sattes Rothbraun und mit passenden Gemischen der genannten Farbstoffe beliebige braune Farbtöne. In jedem Falle erhält man durch die Mitverwendung der genannten Hilfssalze sattere Färbungen, als wenn ohne sie gefärbt wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 139 060) werden sattere Färbungen erhalten, wenn statt der obigen Salze als Hilfssalze beim Färben angewendet werden: Alkalien, Schwefelalkalien, Alkalicarbonate, Erdalkalien oder alkalisch reagirende Salze, z. B. Wasserglas, Borax, phosphorsaures Natron oder neutrale Alkalisalze der Essigsäure, Ameisensäure, Chromsäure, Ferrocyan-, Ferricyan-, Rhodan-Wasserstoffsäure, schweflige und unterschweflige Säure, oder von Fettsäuren z. B. Seife. — Zur Ausführung des Färbeverfahrens werden die zu färbenden Materialien am besten kalt oder warm imprägnirt mit dem Gemisch der Titansalze und Beizenfarbstoffe und dann nachbehandelt mit den kalten oder warmen Lösungen der Hilfssalze. So wird z. B. zum Färben von Chromleder das Leder imprägnirt durch sechsstündiges Einlegen in eine kalte Mischung von gleichen Theilen einer Lösung von 10 g Titankaliumfluorid und 50 g Blauholz (Auskochung) auf 1 *l* Wasser. Nach dem Färben wird ohne zu spülen 15 Minuten bei 40° in den Lösungen folgender Chemikalien in 1 *l* Wasser nachbehandelt: 20 cc concentrirtem Ammoniak, 10 g calcinirter Soda oder Kalkmilch, 10 g Natriumbicarbonat, 20 g Natronwasserglas, 20 g Borax, 50 g phosphorsaurem Natron oder thiosulfosaurem, oder schwefligsaurem, oder essigsaurem, oder ameisensaurem Natron, oder 50 g Ferrocyankalium oder Ferricyankalium oder Rhodankalium oder chromsaurem Natron, oder Natronseife, oder auch 10 k Schwefelnatrium. — Die nachbehandelten Färbungen sind alle bedeutend satter und dunkler als die ursprüngliche, nur mit Wasser gespülte Färbung. — Bei Anwendung der Acetate der Alkalien als Hilfsfärbesalze ist es auch vortheilhaft, die zu färbenden Stoffe mit der Mischung des Hilfssalzes und des Farbstoffes vorzubehandeln und dann die Farbe durch Nachbehandlung mit kalter oder warmer Titansalzlösung zu entwickeln. Man legt z. B. für Schwarz lohgares Leder 12 Stunden in eine erkaltete Lösung von 50 g Blauholz und 10 g Natriumacetat im Liter Wasser ein und bringt dann 20 Minuten in eine 40° warme Lösung von 10 g Titankaliumfluorid im Liter Wasser. Diese Färbung ist bedeutend satter, als wenn der Zusatz von Natriumacetat zum Blauholz unterblieben wäre. — Manche Farbstoffe, z. B. Blauholz, Rothholz und Gelbholz lösen sich in Gegenwart von Natriumacetat leichter und klarer, und es ergibt sich dadurch ein weiterer Vortheil für obige Ausführungsform des Verfahrens, da wegen der besseren Lösung die Farbstoffe besser

und gleichmässiger aufziehen. — Die Mitverwendung der genannten Chemikalien als Hilfsfärbemittel gestattet also, unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen, bedeutend sattere Färbungen zu erhalten, sie ist besonders vortheilhaft in den Fällen, wo bei niederen Temperaturen gefärbt werden muss, wie z. B. beim Färben von Leder.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 139 858) wurde gefunden, dass ähnlich wie jene Salze ihre Oxyde und Hydroxyde, welche in Säuren leicht löslich sind, wirken. Digerirt man z. B. Chromoxydhydrat oder Thonerdehydrat bei gelinder Wärme mit einem Titansalz, z. B. Titankaliumoxalat, so geht Chromoxyd bez. Thonerde als Oxalat in Lösung, und Titanoxyd wird gefällt; bei gleichzeitiger Gegenwart von Beizenfarbstoff bildet sich sofort der Farblack des Titanoxyds, z. B. bei Blauholz ein schwarzer Niederschlag, deutlich zu unterscheiden von den ganz verschieden gefärbten Chrom- bez. Thonerdelacken, von denen sich ohne Kochen nur Spuren, z. B. bei Blauholz als violette Färbung, bilden. — Der gleiche Process spielt sich ab, wenn auf Haut oder Leder diese Metalloxyde oder Hydroxyde aufgelagert sind, wie dies bei Lederarten mineralischer Gerbung, z. B. Chromleder und Alaunleder, und Lederarten gemischter pflanzlich-mineralischer Gerbung der Fall ist, wenn diese Lederarten mit Titansalzen oder mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen zusammen behandelt werden. — Es tritt schon in der Kälte bei längerem Stehen, rascher in der Wärme, Lösung von eingelagertem Chrom- oder Aluminiumoxyd ein, und Titanoxyd wird dafür frei, welches in Gegenwart von Beizenfarbstoffen sich sofort auf dem Leder als Farblack niederschlägt. — Die Lederarten mineralischer Gerbung zeigen also gegenüber anderen Fasern und Stoffen beim Färben mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen nicht nur grössere Affinität zu diesen vermöge der besonderen chemischen, gelatineähnlichen, die Titanlackbildung fördernden Eigenschaft, wie die Haut und gewöhnliches Leder es zeigen, sondern haben in den eingelagerten Oxyden noch ein weiteres, die Titanlackbildung förderndes Mittel gegenüber gewöhnlichen Lederarten; sie verhalten sich also ganz ähnlich wie Leder, das mit den eingangs erwähnten besonderen Hilfssalzen, z. B. Chrom- oder Thonerdesalzen vorgebeizt ist. Die Folge davon ist, dass die Lederarten mineralischer Gerbung unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen bedeutend satter färben als Lederarten von pflanzlicher Gerbung, und zwar ganz im Gegensatz zu deren Verhalten bei anderen Färbemethoden, z. B. mit basischen oder sauren Anilinfarbstoffen, mit welcher die Minerallederarten bekanntlich viel schwerer als die anderen Ledersorten zu färben sind. — Zur Ausführung des Verfahrens wird das Leder am besten kalt mehrere Stunden in die Mischung der Lösung von Titansalz und Beizenfarbstoff eingelegt oder 1 bis 2 Stunden warm darin behandelt. — Man behandelt z. B. Chromleder 2 Stunden in einem Gemisch gleicher Theile der Lösungen folgender Bestandtheile: für Rothbraun 10 g Titankaliumoxalat und 20 g Rothholzextract, oder für Schwarz 10 g Titankaliumoxalat und 20 g Blauholzextract in 1 *l* Wasser. Für Alaun-

leder wird das Leder zuvor gut in warmem Wasser genetzt und dann genau wie Chromleder gefärbt. — Chromleder kann man auch $^1/_2$ Stunde bei 40° färben, und zwar für Rothbrann mit 2,5 g Titankaliumoxalat und 2 g Rothholzextract, oder für Schwarz 2,5 g Titankaliumoxalat und 2 g Blauholzextract in 1 *l* Farbflotte. Chromleder und Alaunleder werden kalt gefärbt; sie färben sich bedeutend stärker an als in gleicher Weise gefärbtes lohgares Leder, ebenso ist warm gefärbtes Chromleder stärker als gleich behandeltes lohgares Leder gefärbt.

Verfahren zum Färben von Leder mit Titansalzen von C. Dreher (D. R. P. Nr. 140 193) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Häute, bevor sie fertig gegerbt sind, mit Farbholzauskochungen bez. Gemischen dieser mit Gerbstofflösungen und mit Titansalzlösungen behandelt werden. — Die Häute werden nach der üblichen Vorbereitung zum Gerben (Enthaaren, Aeschern oder Schwitzen, Schwellen) in schwachen Farbstoffauskochungen vorgegerbt bez. angegerbt, oder in Mischungen dieser mit Gerbstofflösungen und dann abwechselnd mit schwachen Titansalzlösungen und allmählich stärker zu nehmenden Holzfarbstofflösungen bez. Holzfarbstoff- (Gerbstoff-) Lösungsgemischen behandelt oder die Haut wird erst mit Titansalzlösungen imprägnirt und dann abwechselnd mit Holzfarbstofflösung bez. Holzfarbstoff- (Gerbstoff-) Lösungsgemischen behandelt. Die Titanlösungen, das sind z. B. Lösungen der Titanalkali-Oxalate, -Tartrate, -Fluoride, werden $^1/_2$- bis 1proc. kalt bis lauwarm (20°) angewendet; dieselben können wiederholt benutzt werden. Die Farbholzauskochungen bez. Gerbstofflösungen werden in Stärken von $^1/_8$ bis aufsteigend zu 2° B. angewendet. — Durch Anwendung der Mischungen der verschiedenen Farbstoffauskochungen mit oder ohne Zusatz von Gerbstofflösungen können natürlich die Färbungen beliebig nüancirt werden. Den verdünnteren Farbholzauskochungen oder Gerbstofflösungen können kleine Mengen der Titansalze zugesetzt werden, ohne dass ein die Gerbung störender Niederschlag entstünde. Die Färbungen, welche auf obige Weise erhalten werden, sind gegenüber den bis jetzt üblichen Färbungen mit Anilinfarben ausserordentlich licht-, luft-, alkali- und seifenecht; es gelingt überdies, besonders beim Arbeiten mit schwachen Lösungen und gleichzeitigem Walken, leicht, die Leder gut durchgefärbt zu erhalten. — Das mit Blauholzauskochung und Titansalz erhältliche Schwarz zeigt gegenüber dem bis jetzt auf Leder zumeist üblichen Blauholz-Eisenschwarz den Vorzug weit grösserer Reibechtheit, auch ist die Einlagerung von Titanverbindungen in das Leder dem Leder unschädlich, während bekanntlich Eisenverbindungen durch ihre stetig nachoxydirenden Wirkungen Leder bei längerem Lagern leicht brüchig machen. — In dem Falle, wo gleichmässige Durchfärbung, besonders für dickere Ledersorten, nicht beabsichtigt wird, ist es überflüssig, die Haut abwechselnd mit Titansalzen und Farbholzauskochungen bez. Gemischen dieser und Gerbstofflösungen zu behandeln; es genügt vielmehr, um satte Färbungen zu erhalten, die einmalige Nachbehandlung mit Titansalzlösung, insofern die Häute mit den Farbholzauskochungen fertig

gegerbt oder mit diesen allein gegerbt wurden. — Die lohgaren, mit Farbholzauskochungen nachbehandelten Leder ergeben durch Behandlung mit Titansalzen deshalb auch nur sehr magere Färbungen unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen. — Zur Ausführung des Verfahrens der Erzeugung satt gefärbter Leder durch Gerben der Haut mit Farbholzauskochung wird z. B. angegerbt mit Eichengerbstoff, und hierauf fertig gegerbt mit Gelbholzextract, Rothholzextract oder Blauholzextract von 1° B., darnach gespült und dann 12 Stunden in eine 1proc. Titansalzlösung eingelegt. Wenn man lohgares Leder zuerst mit Farbholzextract von 1° B. behandelt, dann spült und darnach 12 Stunden mit 1proc. Titansalzlösung behandelt, so sind die erhaltenen Färbungen gegenüber denjenigen, welche auf mit Farbholzauskochungen gegerbten Ledern erhalten werden, sehr mager.

Zur Herstellung echter Farblacke auf Leder beizt man nach C. Dreher (D. R. P. Nr. 142464) das Leder entweder erst mit den Titansalzen vor und färbt dann mit den Farbstofflösungen aus, oder man legt das Leder in das Gemenge von Titansalzlösungen und Farbstoff ein, oder aber man behandelt es mit den Farbstofflösungen vor und entwickelt dann die Farbe durch Nachbehandlung mit Titansalzlösung. Man beizt z. B. lohgares Leder durch 12stündiges Einlegen in eine 5proc. Titankaliumfluoridlösung, spült und färbt dann bei 40° für Schwarz mit einer Lösung von 50 g Blauholz im Liter Wasser aus, oder man legt das in Wasser vorgenetzte Leder 12 Stunden lang in eine kalte Lösung von 5 g Titankaliumfluorid und 50 g Blauholz im Liter Wasser und spült darnach, oder aber man behandelt das Leder 6 Stunden lang mit einer kalten Lösung von 20 g Blauholzextract und bringt es dann 20 Minuten in eine etwa 40° warme 1proc. Titankaliumfluoridlösung. Wird die letztere Lösung kalt angewendet, so muss man sie etwa 6 Stunden einwirken lassen, um dieselbe Farbe zu erhalten. Chromleder wird in ganz gleicher Weise gefärbt. Sämischleder wird am besten in der Farblösung, z. B. 20 g Blauholzextract im Liter vorbehandelt, worauf man die Farbe durch etwa 1stündiges Nachbehandeln mit einer 1proc. kalten Titansalzlösung entwickelt. Mit Gelbholz erhält man auf dieselbe Weise wie oben ein lebhaftes Gelb, mit Rothholz ein Rothbraun.

Zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn und ähnlichem Material behandeln die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 149676) die ungebeizten oder mit Metallsalzen gebeizten Materialien mit einer Lösung von p-Amido-p-Oxydiphenylamin und Oxydationsmitteln. Man richtet eine Flotte her durch Auflösen von 2 g p-Amido-p-Oxydiphenylamin unter Zusatz von 2 cc Ammoniak 0,91 spec. Gew. in 200 cc Wasser, lässt abkühlen, gibt 50 cc Wasserstoffsuperoxyd (3 Gewichtsproc.) hinzu und stellt auf 1 *l*. Mit dem gut genetzten Fell geht man in die Lösung ein, arbeitet etwa ½ Stunde sorgfältig durch und lässt das Fell 12 Stunden in dieser Lösung liegen, man spült und stellt in der üblichen Weise durch langsames Trocknen

und Läutern fertig. — Oder die Flotte wird analog dem ersten Beispiel mit 5 g p-Amido-p-Oxydiphenylamin, 10 cc Ammoniak und 50 cc Wasserstoffsuperoxyd hergerichtet. Man geht mit dem chromgebeizten Fell ein, arbeitet gut durch und legt etwa 12 Stunden ein; die Fertigstellung erfolgt wie oben.

Verfahren zum Appretiren und gleichzeitigen Färben von rohen, gesponnenen oder gewebten Gespinnstfasern von R. S. Carmichael (D. R. P. Nr. 149 025) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die erwähnten Stoffe in ein Bad einbringt, welches durch Aufquellen von Caseïn in wässeriger Glycerinlösung unter Zusatz von Milchsäure, Farbstoffen und eventuell Füllmitteln erhalten wird. Zu 10 k pulverförmigem Caseïn (entweder Milchcaseïn oder Pflanzencaseïn) in 50 *l* Wasser setzt man eine Lösung von 2 k Glycerin (von 30° B.) in 1 hl Wasser. Nachdem das Caseïn genügend aufgequollen ist, fügt man Farbstoffe und eventuell noch Füllmittel hinzu. Dieses Caseïnbad kann mit 2 bis 4 Proc. Milchsäure angesäuert werden, ohne dass ein Niederschlag des Caseïns hervorgerufen wird. — Bei Anwendung des beschriebenen Bades ist eine nachträgliche Fixirung des Caseïns mit Alaun, Formaldehyd, Tannin o. dgl. nicht erforderlich.

Verfahren zur Erzielung von melangeartigen Farbenwirkungen auf Geweben. Nach C. Kübler (D. R. P. Nr. 143 104) wird ein durch den Rauhprocess erzeugter Faserflaum in einer oder mehreren dem Grundgewebe gegenüber abweichenden Farben so angefärbt, angeätzt oder angebleicht, dass der Grund wenig oder gar nicht mit anfärbt.

Gerippte, zur haltbaren Fixirung von Bronzefarben geeignete Muster auf Florstoffen (Sammet, Velvet, Plüsch u. dgl.) werden nach W. R. Reddehase (D. R. P. Nr. 143 856) erhalten, indem die Florfasern durch Aufbringen einer aus Wasser, Alaun, Bleizucker und Gelatine bestehenden Masse in bekannter Weise niedergelegt und die so behandelten Flächen mit einem geeigneten Kamme durchzogen werden.

Verfahren zur Herstellung eines zum Bemalen oder Aufkleben von Bildern geeigneten Untergrundes auf Plüsch oder ähnlichen Geweben von B. Bösken (D. R. P. Nr. 137 933) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein dem Bilde entsprechender Flächentheil der freistehenden Fäden durch eine Vereinigungsmasse, wie Dextrin, Stärkekleister, Leim u. s. w. niedergedrückt und zu einer Fläche vereinigt wird. Man legt eine Schablone von der gewünschten Form auf das in irgend einer Weise ausgespannte Plüschgewebe und drückt diese Schablone, welche einen nach unten abgebogenen, scharfen Rand besitzt, welcher eine scharfe Abgrenzung sichert, so fest auf das Gewebe auf, dass die Schablone die emporstehenden Florfäden bis auf die Basis des Plüschgewebes scharf abdeckt. Darauf streicht man mit Oelfarbe oder mit einem klebenden Material, welches die Plüschfäden vereinigt, am besten Dextrin, innerhalb der Schablone sämmtliche Plüschfäden nieder und vereinigt sie hierdurch zu einem Ganzen, so dass eine ebene Ober-

fläche entsteht. Die mit Dextrin getränkten Florfäden werden weich und nachgiebig und bilden mit dem Dextrin zusammen eine dichte, ebene Masse. Darauf lässt man die so erhaltene niedergedrückte Theilfläche des Plüschgewebes trocknen und malt auf ihr entweder das gewünschte Bild oder befestigt auf ihr ein Bild, welches eine der Schablone entsprechende äussere Form besitzt. Hierdurch entsteht, wenn man die Dicke der Gemälde- oder Bildschicht entsprechend der Höhe des Flors einrichtet, ein etwas vertieftes oder in der Ebene der Florspitzen liegendes Bild, welches für Decorationszwecke, Gebrauchs- und kunstgewerbliche Gegenstände anwendbar ist. Das Bild kann ein beliebiges sein (Cliché, Musterform u. s. w.).

Verfahren zur Erzeugung verschiedenfarbiger Effecte auf eintönig gefärbten, mit der Schiffchenstickmaschine hergestellten Spitzen von C. R. Eichhorn (D. R. P. Nr. 149 286) ist dadurch gekennzeichnet, dass diejenigen Stellen der Waare, welche weiss erscheinen sollen, mit die Farbe angreifenden Beizmitteln (beispielsweise in Wasser gelöstem Chlorkalk) betupft werden. Zum Betupfen der zu bleichenden Stellen bedient man sich eines einfachen Röhrchens mit feiner Mündung, durch welche das im Röhrchen befindliche Beizmittel (beispielsweise in Wasser gelöster Chlorkalk) tropfenweise austritt.

Zur Herstellung haltbarer Pigmentfarbendrucke verwendet die Englische Wollwaaren-Manufactur (D. R. P. Nr. 146 805) Fixirmittel. Zur Herstellung dieser Fixirmittel werden ein oder mehrere geeignete Harze, wie Mastix, Sandarak, Copal, Galipot, Dammar, mit Ausnahme von Colophonium, welches ein für den vorliegenden Zweck völlig unbrauchbares Product liefert, geschmolzen. In die flüssige Masse werden zerkleinerter Kautschuk oder Guttapercha eingetragen und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis eine gleichmässige Schmelze entstanden ist. Diese wird nun entweder gleich oder in mehr oder weniger erkaltetem Zustande in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. in Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Aceton, Leinöl, Leinölfirniss, Holzöl, Mohnöl, Nussöl u. dgl., oder in Gemischen dieser Lösungsmittel aufgelöst, in filtrirtem oder unfiltrirtem Zustande mit dem Pigment vermischt und sodann auf bekannte Weise von Hand oder besser mittels entsprechender Maschinen auf das Gewebe, Papier u. dgl. gedruckt. Es empfiehlt sich unter Umständen, die so erhaltene Lösung durch entsprechende Mittel zu entfärben und sie vor dem Gebrauch einige Zeit sich selbst zu überlassen. Dass das Zusammenschmelzen des Harzes mit dem Kautschuk für die spätere Verwendung ganz wesentliche Vortheile bietet, erhellt daraus, dass man durch einfaches Auflösen derselben Mengen des angewendeten Harzes und Kautschuks in demselben Lösungsmittel in der Kälte oder in der Hitze in jeder Beziehung unbrauchbare Drucklösungen erhält, während die mit denselben Mengen nach obigem Verfahren erzielten Drucklösungen zu tadellosen Druckresultaten führen. Das Mischungsverhältniss kann in

den weitesten Grenzen verändert werden. — 2 Th. Dammarharz werden zum Schmelzen gebracht und in diese Schmelze 1 Th. zerkleinerten Kautschuks unter Rühren allmählich bis zur Lösung eingetragen. Nachdem die Schmelze gänzlich gleichmässig geworden ist, wird sie in 6 Th. Terpentinöl gelöst. In 100 Th. dieser Lösung werden nun 15 Th. eines Bronzepulvers (z. B. Aluminiumpulver) eingetragen und gut eingerührt. Die so entstandene Mischung wird nun von Hand oder auf der Rouleaumaschine gedruckt und das bedruckte Material in der Mansarde, auf heissen Walzen oder durch Verhängen getrocknet.

Verfahren zur Herstellung haltbarer und bügelechter Pigmentfarbendrucke der Englischen Wollwaaren-Manufactur (D. R. P. N. 146 806) ist dadurch gekennzeichnet, dass Gemische von chinesischem Holzöl (wood-oil) bez. dessen Fettsäuren mit Harzen oder deren Abkömmlingen, wie Harzestern oder gehärteten Harzen bez. Umwandlungsproducte obiger Gemische, gegebenenfalls unter Zusatz geeigneter Lösungsmittel und anderer bekannter Pigmentträger mit dem Pigment vermischt und sodann zum Druck verwendet werden. — Zur Herstellung dieser Pigmentträger werden ein oder mehrere geignete Harze, Harzester, gehärtete Harze oder andere Harzabkömmlinge in Holzöl (wood-oil) oder dessen Fettsäuren gelöst bez. durch Erhitzen zusammengeschmolzen. Man kann auch derart vorgehen, dass man in das mehr oder weniger erwärmte Holzöl oder in dessen Fettsäuren die Harze u. dgl. einträgt oder auch umgekehrt. Dieses Gemisch wird nun entweder als solches oder mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Terpentinöl, Benzin, trocknendes Oel u. dgl. verdünnt, mit dem Pigment vermischt und in bekannter Weise auf das Gewebe, Papier u. dgl. gedruckt. Nicht unerwähnt soll bleiben, dass im Handel ein fertiges, ähnliches Schmelzproduct von Holzöl mit Harzen bez. deren Derivaten unter dem Namen Rhusol vorkommt, welches sich ebenfalls gut für Pigmentdruck eignet. — 100 Th. chinesisches Holzöl werden mit 70 Th. eines gewöhnlichen Harzes oder eines Gemisches von Harzen oder Harzestern oder gehärteten Harzen zusammengeschmolzen und die auf diese Weise entstandene zähe Masse in 100 Th. Terpentinöl gelöst. In 100 Th. dieser Lösung werden etwa 15 Th. eines Bronzepulvers eingetragen.

Verfahren zum Mustern von Geweben durch Einätzen von Löchern von C. Y. Amat (D. R. P. Nr. 140 484) besteht darin, dass man auf ein Gewebe eines der bekannten Aetzmittel für Gewebefasern aufdruckt und erhitzt, so dass an diesen Stellen eine vollständige Zerstörung sämmtlicher Gewebefasern im Gegensatz zu dem bekannten Wegätzen von nur einer besonderen Faserart wie bei den Luftspitzen oder zum Wegätzen der Spitzen des Flors von Plüschgeweben eintritt.

Verfahren der Farbenfabriken. Dem Rundschreiben und Musterkarten der Farbenfabriken seien folgende Angaben entnommen (vgl. J. 1902, 532):

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Schwefelblau L extra gibt direct gefärbt ein echtes Grau, geht durch Oxydationsmittel oder schon durch die Einwirkung frischer Luft in Blau über. Je stärker die Oxydation der directen Färbung ist, desto röther und lebhafter wird ihre Nüance. Gleichzeitig werden aber Wasch- und Kochechtheit verringert, deshalb darf die Oxydation nicht zu weit getrieben werden. Die besten Resultate, d. h. Färbungen von ausgezeichneter Wasch- und Lichtechtheit gibt eine Metallsalznachbehandlung. Der Farbstoff erfordert zum Lösen für das Ansatzbad die dreifache, für das laufende Bad die doppelte Menge Schwefelnatrium. Man färbt am besten auf gebogenen Stöcken. — Entwickelungsvorschrift für mittlere und helle Töne auf Stückwaare (Haspelkufe): Nach dem Färben wird mehrmals gespült (dem vorletzten, 50° warmem Bade setzt man 5 Proc. Natriumbisulfit zu, um alle Reste von Schwefelnatrium zu entfernen); darauf wird mit 5 Proc. Seife und 5 Proc. Soda 1 Stunde kochend behandelt. Man erhält so ein grünstichiges, hervorragend wasch-, koch- und lichtechtes Blau. — Oder man behandelt nach dem Spülen zunächst 15 Minuten mit 3 bis 5 Proc. Essigsäure und 1 Proc. Kaliumbichromat, darauf weitere 15 Minuten mit 3 Proc. Kupfervitriol, spült kalt und seift kochend, letzteres zur völligen Entwickelung, wie zur Erhaltung der Faserfestigkeit. Auch dieses Blau ist ausserordentlich wasch-, koch- und lichtecht. — Eine lebhaftere Nüance bei gleicher Echtheit erhält man durch eine Behandlung nach 2 und eine Passage durch ein kaltes stehendes Bad von 25 g neutralem Sulfit im Liter mit folgendem Schleudern, 1- bis 2stündigem Verhängen an der Luft und kochendem Seifen.

Schwefelcatechu R und G und als Nüancirungsfarbstoff Schwefelkorinth B. Die Verwendung dieser Farbstoffe ermöglicht, die ganze Scala brauner Töne von Catechubraun bis Tiefbraun ebenso waschecht wie mit natürlichem Catechu herzustellen; gegenüber dem Catechu sollen diese Producte den Vorzug besitzen, dem Material den weichen Griff zu erhalten. Die Farbstoffe werden in erster Linie für lose Baumwolle, Strumpfwaaren und Tricotagen empfohlen. Gefärbt wird, wie für Schwefelfarben üblich, im kochendheissen Bade unter Zusatz von Soda, Schwefelnatrium, Koch- oder calc. Glaubersalz. Das Färben muss auf Holz- und Eisengefässen geschehen und zwar empfiehlt es sich, Garne auf gebogenen Stöcken zu färben, so dass das Garn untergetaucht bleibt. Eine Nachbehandlung ist im Allgemeinen nicht erforderlich, kann aber zum Zwecke der Erhöhung der Waschechtheit und Lichtechtheit zur Anwendung kommen. Zur Erhöhung der Waschechtheit folgt eine Nachbehandlung auf frischem Bade mit 3 bis 5 Proc. Zinkvitriol. 3 bis 5 Proc. essigsaurem Natron bei gewöhnlicher Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde. — Zur Erhöhung der Wasch- und Lichtechtheit dient eine Nachbehandlung auf frischem Bade, kochend während $^1/_2$ Stunde, mit 1 bis 2 Proc. Chromkali, 1 bis 2 Proc. Kupfervitriol und 3 Proc. Essigsäure 30 Proc.

Badische Anilin- und Sodafabrik. Palatinchrombraun G liefert bei saurer Färbung ein trübes Rothviolett, welches durch Nachchromiren nach Braun umschlägt, es zeigt dann einen grösseren Gelbstich als Palatinchrombraun W bez. A. In der Farbintensität ist der Farbstoff doppelt so stark wie die A-Marke. Beim Färben ist zu bemerken, dass sich ein Eingehen in die saure Flotte oder ein Zusatz der nöthigen Säure auf einmal nicht empfiehlt, da leicht Ausscheidungen von Farbstoff hierdurch eintreten könnten, was der Walkechtheit zum Nachtheil gereichen würde. Würde dieser Fehler begangen, so ist dies dadurch erkenntlich, dass die schliessliche Nüance wesentlich gelber ist als eine normale. Beim Walken findet dann gleichzeitig ein starker Rückgang der Fülle, verbunden mit braunviolettem Anfärben der Seife statt. — Wird der Farbstoff mit 2 Proc. Chromkali unter Mitverwendung von $^1/_2$ bis 1 Proc. Kupfervitriol nachbehandelt, so erzielt man etwas stumpfere, weniger rothe Töne; sie sind etwas decatur- und lichtbeständiger als die mit Chromkali allein erzielten.

Flavanthren R und G geben mit Hydrosulfit und Natronlauge fixirt, auf Baumwolle röthlichgelbe Färbungen. Die Marke R ist vorwiegend für Druckzwecke, Flavanthren G besonders für die Färberei bestimmt. Die R-Marke kommt vornehmlich für reine Gelbtöne, die G-Marke für Combinationen mit Indanthren S und C in Teig in Betracht, wobei man grünlichblaue, grüne, gelbolive u. s. w. Nüancen erhält. — In eine geeignete Kufe bringt man die erforderliche Wassermenge, bei helleren Färbungen bis etwa 10 Proc. nur einen Theil des Wassers, bei dunkleren Färbungen gleich die ganze Menge. Nun erwärmt man die Flotte auf 50° und fügt die Natronlauge zu. Nunmehr werden das Hydrosulfit und der Farbstoff mit der 5- bis 10fachen Menge warmen Wassers angerührt, durch ein Sieb zugegeben und durch vorsichtiges, langsames Rühren in Lösung gebracht. Die vollständige Reduction der Farbstoffe erkennt man an der Farbe der Lösung; sie muss blau und klar sein. Bei Anwesenheit von kupferig glänzenden Kryställchen ist der Farbstoff nicht genügend reducirt, in welchem Falle noch etwas Hydrosulfit zugesetzt, event. auch noch kurze Zeit auf 50° erwärmt werden muss. Wenn aller Farbstoff in Lösung gebracht ist, füllt man bei den helleren Färbungen (5 Proc.) das Bad auf die etwa 30fache Wassermenge auf und treibt auf 50°. Man geht mit dem feuchten Garn ein, zieht 10 Minuten lang um und erwärmt langsam in $^1/_4$ Stunde auf 60°, wobei noch $^1/_4$ Stunde gehalten wird. Nach dem Färben müssen die Stränge sofort gespült werden. Dem ersten Waschwasser setzt man für je 1 *l* 1 cc Hydrosulfit flüssig zu. Nach gründlichem Auswaschen der Natronlauge behandelt man die Garne in einem mit 1 *l* Schwefelsäure 66° Bé. für 10 hl Wasser besetzten Bad und wäscht gut aus; hierauf warm oder kochend seifen. Die Färbebäder können weiter benutzt werden, nachdem die Farbstoff-, Natronlauge- und Hydrosulfitmengen entsprechend ergänzt worden sind. — Zum Färben von Baumwollstückwaare bedient man sich eines Unterwasserjiggers, an dessen Walzen Stücke

von starkem Baumwollstoff befestigt sind, an die man noch einige Meter Stoff als Vorläufer annäht. Der zu färbende Stoff wird, an die Vorläufer angenäht, gleichmässig auf einer Walze aufgerollt, so dass die Leisten genau auf einander zu liegen kommen; wenn dieselben an einzelnen Stellen vorstehen, so können sie namentlich bei helleren und mittleren Färbungen leicht zu dunkel werden. Nun füllt man den Jigger mit Wasser so weit auf, dass der Stoff unter die Wasseroberfläche zu liegen kommt. Man erwärmt das Bad bei helleren Färbungen auf 45°, bei mittleren und dunklen Tönen auf 60°, und lässt während dessen den Stoff von einer Walze auf die andere und wieder zurück auf die erste Walze laufen. Nun setzt man 20 cc Natronlauge 30° Bé. auf 1 *l* Flotte zu und lässt den Stoff wieder je einmal von der Walze ab- und wieder zurücklaufen. In gleicher Weise wird das Hydrosulfit zugesetzt. — Für hellere Nüancen rührt man den Farbstoff mit Wasser an und gibt Natronlauge 30° Bé. und das Hydrosulfit flüssig hinzu. Man rührt vorsichtig um, bis der Farbstoff in Lösung gegangen ist. Man lässt den Stoff anfangs bei 45°, dann unter langsamem Erwärmen auf 60° mehrmals hin- und herlaufen und färbt in gleicher Weise im Verlauf von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde aus. Der Farbstoff ist nunmehr vollständig aufgezogen, man lässt die Waare auf eine Walze aufrollen und das Färbebad ablaufen. Das Spülen wird ebenfalls im Unterwasserjigger vorgenommen und geschieht wie oben beschrieben. — Für mittlere und dunklere Töne wird die Färbedauer auf 1 bis $1^1/_2$ Stunden ausgedehnt und die Temperatur auf 60° gebracht. Zur Erzielung ganz dunkler Töne wird der entsprechend vorgefärbte Stoff auf einer geeigneten Klotzmaschine mit Quetschwalzen mit Natronlauge 20 bis 22° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis er vollkommen gleichmässig damit durchtränkt ist. Zu diesem Zweck lässt man die Waare 6- bis 8mal durch die Natronlauge laufen oder passirt 3- bis 4mal auf der Klotzmaschine. Nun wird der Stoff, ohne zu waschen, in üblicher Weise im Unterwasserjigger gefärbt, gespült und geseift. Zu bemerken ist, dass zu hohes Erhitzen der Bäder zu vermeiden ist, weil dadurch der Farbstoff ungünstig beeinflusst werden kann (die Töne werden grauer).

Im Kattundruck gibt Flavanthren ein röthliches Gelb, das in Combination mit Indanthren S in Teig die Herstellung der mannigfaltigsten Nüancen von Gelb bis Blau ermöglicht. Die Anwendung geschieht nach dem Natronlaugeverfahren oder nach dem Dämpfprocess. Nach dem ersteren wird der druckfertige Baumwollstoff ohne weitere Präparation bedruckt mit

25 bis 200 g Flavanthren,
30 „ 120 „ Eisenvitriol,
5 „ 20 „ Zinnsalz,
25 „ 200 „ Weinsäure und
915 „ 460 „ Verdickung.

Britishgum-	bez. Gummiverdickung
3 k Britishgum werden mit 4 *l* Wasser gekocht.	1 k Gummi wird mit 1 *l* Wasser in Lösung gekocht.

Zur Herstellung der Druckfarbe setzt man zu der Verdickung zuerst die Weinsäure, dann das Zinnsalz und endlich das Eisenvitriol in Wasser gelöst zu, rührt gut durch und bringt diese Mischung, nachdem alles in Lösung gegangen ist, nach und nach unter gutem Anteigen zum Farbstoff. Um punktfreie helle Drucke (50 g Farbstoff für je 1 *l* und weniger) zu erhalten, muss man die Verdickung, in welcher die Salze gelöst sind, langsam mittels eines Pinsels in üblicher Weise mit dem Farbstoff anrühren. Die Farbe wird auf den üblichen Druckmaschinen aufgedruckt. Nach dem Aufdruck wird gut getrocknet. Zur Fixirung des Farbstoffes muss die Waare breit durch ein Bad von Natronlauge 19 bis 20° Bé. bei 70 bis 80° genommen werden, worauf sie gründlich gespült wird; hierauf muss zur Entfernung des Eisens von der Faser mit Schwefelsäure gesäuert werden. Ein satteres Gelb wird bei dem 2. Verfahren mit Dämpfprocess erzielt. Man bedruckt den (zweckmässig geölten) Stoff mit folgender Farbe: Man teigt gut mit

25 bis 80 g Zinnoxydulpaste 50 Proc.,
30 „ 50 „ Glycerin an. Rührt hierauf mittels eines Stahldrahtpinsels
20 „ 200 „ Flavanthren R in Tg. und
925 „ 670 „ Verdickung T an.

Nach dem Druck wird getrocknet und gelüftet, dann im Mather-Platt-Apparat oder gewöhnlichem Indigo-Dämpfapparat während 5 bis 7 Minuten mit möglichst vielem und luftfreiem Dampf gedämpft und gut auf dem Haspel oder der Breitwaschmaschine ausgewaschen. Hierauf wird vortheilhaft während etwa $^1/_4$ Stunde mit $^1/_2$ bis 1 cc Schwefelsäure für je 1 *l* Wasser abgesäuert, um die Natronlauge vollständig zu entfernen. Zum Schluss wird gewaschen und geseift.

Für Verdickung T mischt man
320 g Dextrinverdickung 1200:800 mit
340 „ Gummiverdickung 1:1 und setzt langsam
1 *l* Natronlauge 45° Bé. zu.

Zinnoxydulpaste.

500 g Zinnsalz werden in
2 *l* Wasser unter Zusatz von
50 cc Salzsäure 20° Bé.
gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter stetigem Umrühren
200 g calc. Soda in
2 *l* Wasser gelöst
zu, wäscht sehr gut durch Abdecantiren aus und saugt ab.
Die Paste wird auf 50 Proc. Trockengehalt eingestellt.

L. Casella & Cp. Azowollblau C wird besonders zum Färben von Wollstoffen mit weissen Seideneffectfäden empfohlen. Das Färben geschieht mit 10 Proc. Glaubersalz und 10 Proc. Essigsäure, und zwar ist es zur Erzielung klarer Zeichnungen erforderlich, dass das Färbebad möglichst stark kocht, was nöthigenfalls durch Einlegen einer zweiten

Dampfschlange zu bewirken ist. Man geht mit der Waare kochend ein, lässt etwa 1 Stunde stark kochen und spült; man schönt in schwach essigsaurem Bade. Falls die Seide sich bei dunklen Nüancen zu stark angefärbt hat, zieht man die Stücke durch ein 60 bis 80° heisses Bad, das je nach der Härte des Wassers 30 bis 60 g oxalsaures Ammoniak für 1 hl Flotte enthält, zieht um, bis die Seide genügend entfärbt ist, 10 bis 20 Minuten und spült. Als Nüancirungsfarbstoffe für Azowollblau C, welche die Seide gleichfalls nicht oder nur wenig anfärben, sind zu nennen: Säuregelb AT, Echtgelb S, Orange GG, Lanafuchsin SG und 6B. — Die Färbungen von Azowollblau C können sowohl mit Zinkstaub, als auch mit Zinnsalz weiss geätzt werden, z. B. für Stückwaare und Wollplüsche, sowohl für sich allein, als auch in Combination mit anderen durch Zinnsalz ätzbaren Farbstoffen, wie Säuregelb AT, Orange GG und extra, Lanafuchsin SG und SB und Azowollviolett 7R. Gefärbt wird in diesem Falle (ohne Seideneffectfäden) mit Glaubersalz und Weinsteinpräparat.

Azowollblau SE ist in Färbung der älteren B-Marke ähnlich, soll vor dieser aber den Vortheil besserer Säure-, Licht- und Alkaliechtheit besitzen. Die sonstigen Eigenschaften, sowie die Färbeweise sind die gleichen wie bei Azowollblau B. Effecte in Wollstückwaare aus weisser Baumwolle, Kunstseide oder Ramie bleiben vollkommen ungefärbt.

Diaminogenblau NA erfordert für helle Töne 1 Proc. calcinirte Soda und 5 bis 10 Proc. calcinirtes Glaubersalz, für dunkle Töne 1 Proc. calcinirte Soda und 20 Proc. calcinirtes Glaubersalz. Man färbt 1 Stunde kochend. Beim Weiterfärben auf alten Bädern benöthigt man etwa 1/3 obiger Zusätze. Nach dem Färben wird gut gespült und nach dem Diazotiren in bekannter Weise mit β-Naphtol entwickelt. Die Färbungen sind in der Lichtechtheit dem Indigo überlegen; die Waschechtheit ist sehr gut. In saurem Bade gekocht bleibt die Nüance vollkommen unverändert, während die mitgekochte Wolle nur sehr unbedeutend angefärbt wird; der Farbstoff kann daher zur Herstellung säureechter Ketten benutzt werden. Die Färbungen sind sowohl mit Zinnsalz wie mit Zinkstaub leicht ätzbar. Der Farbstoff kann mit Diaminogenblau BB beliebig combinirt werden.

Diaminfarben für Velvet. Zu den leicht ätzbaren Diaminfarben gehören u. a. Diamingelb N, CP, Diaminbraun M, B, R, S, 30a, Diamincatechin B, G, 3G, Diaminbronze G, Diaminrosa BD, BG, GD, Oxydiaminschwarz A, JEI, JB, JW, die verschiedenen Diaminblaumarken u. a. m.

Diaminfarben, welche sich schwer ätzen lassen, sind Baumwollbraun A, N, Oxydiaminbraun G, Oxydiaminviolett B, R, G, Oxydiaminschwarz NF, SOOO, FFC, RR, Diaminechtroth F, Diaminogen D, extra. Schwieriger oder gar nicht ätzbar sind Thioflavin S, Diaminechtgelb A, B, FF, AR, Diaminorange D, Diaminbraun Nr. 33. Nach dem Färben und Trocknen wird der Stoff bedruckt mit:

Stammätze:

130 g Weizenstärke,		
380 cc Wasser,		zusammen
170 g Traganthschleim 65:1000,		kochen;
20 „ Citronensäure,		

vor dem Erkalten

240 g Zinnsalz,

und nach dem Erkalten

60 g essigsaures Natron zusetzen.

Die Stammätze wird im Verhältniss 1:3 coupirt angewendet.

Coupirung:

100 g Weizenstärke,	
200 „ Traganthschleim,	zusammen etwa
650 cc Wasser,	½ Stunde kochen.
50 „ Essigsäure 6° Bé.,	

Je nach der Gravure der Walzen, wie nach der Dämpfdauer wird die Stammätze mit der Coupirung abgeschwächt und zwar verwendet man im Allgemeinen

1 Th. Stammätze auf
3 bis 4 Th. Coupirung.

Nach dem Drucken werden die Stücke durch den Mather-Platt geführt, werden dann gewaschen und getrocknet. — Zur Erzielung besonders lebhafter Muster können die Stoffe nach dem Aetzen mit basischen Farbstoffen nachnüancirt werden; dies erfolgt vor dem Trocknen.

Verfahren zur Herstellung von Druck- und Reserveartikeln mittels Immedialindon R conc. Directer Druck mittels Kupfer- oder Messingwalzen nach folgender Vorschrift:

25 g	bez.	70 g	Farbstoff werden mit
180 cc	„	210 cc	Wasser angerührt,
10 „	„	30 „	Bisulfit 38° Bé. zugefügt und mit
10 g	„	30 g	Glukose (Traubenzucker) und
10 cc	„	30 cc	Natronlauge 40° Bé. so lange auf 60 bis 70° erwärmt, bis vollständige Lösung und Reduction des Farbstoffs erfolgt ist. Nach dem Erkalten setzt man weitere
65 „	„	180 „	Natronlauge 40° Bé. zu und verdickt mit
460 g	„	300 g	Britishgumverdickung 1:1 und
240 „	„	150 „	Gummiwasser 1:1.

Nach dem Drucken wird scharf getrocknet und 30 bis 45 Minuten bei ½ Atm. mit möglichst trockenem Dampf gedämpft, durch ein kaltes Bad mit

2 g Kaliumbichromat,	
30 cc Essigsäure 6° Bé. und	im Liter
3 „ Salzsäure 22° Bé.	

geführt, gewaschen und geseift. — Das so erzielte Blau kann mit anderen Immedialfarben nach Bedarf nüancirt werden.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.: Katigenschwarz TG extra löst sich leicht unter Zusatz von Schwefelnatrium. In Folge seiner concentrirten Form ist jedoch dazu mindestens die

doppelte Menge vom Gewicht des Farbstoffs an krystallisirtem Schwefelnatrium nöthig. Die Färbeweise ist die der übrigen Katigenschwarz. Katigenschwarz TG extra zeigt ein volles, etwas grünstichiges Tiefschwarz, welches durch Nachchromiren im Ton röther und voller wird. Die directen sowie die nachbehandelten Färbungen besitzen hervorragende Echtheit gegen Licht, Alkali, Säure, Wäsche, Kochen mit Soda, Kochen mit Seife u. s. w. Besonders hervorzuheben ist das gute Egalisirungsvermögen des Farbstoffs, das ermöglicht, ohne besondere Apparate und Vorrichtungen sowohl in der Stück- wie Strangfärberei egale Färbungen zu erzielen, nur muss wie bei allen Schwefelfarbstoffen für sofortiges Abquetschen und Spülen Sorge getragen werden, um ein Antrocknen des nicht fixirten Farbstoffs zu verhindern. — Das neue Product eignet sich für alle Zweige der Baumwollechtfärberei, die schwarzen Baumwollfärbungen sind mit Oxydationsmitteln gut ätzbar. Färbevorschriften:

	Baumwollengarn	Mercerisirtes Baumwollengarn
Katigenschwarz TG extra . .	15 Proc.	8 Proc.
Schwefelnatrium, kryst. . .	30 „	16 „
Soda, calc.	8 „	7 „
Glaubersalz, calc.	30 „	25 „

Katigengelb G und Katigengelbbraun R werden in der für Schwefelfarben üblichen Weise auf Baumwolle unter Zusatz von Schwefelnatrium, Soda und Glaubersalz (Kochsalz) gefärbt. Eine Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol macht die Nüance stumpfer, erhöht aber gleichzeitig die Koch-, Wasch- und Lichtechtheit. Diese Nachbehandlung ist nicht unbedingt nöthig, denn die Färbungen zeigen auch direct schon gute Echtheitseigenschaften. — Katigengelb G soll in erster Linie als Gilbe, Katigengelbbraun R hingegen als ein dem Orange nahestehender Farbton zum Nüanciren der übrigen Katigenfarbstoffe Verwendung finden. Beide egalisiren gut und eignen sich in Combination mit anderen Katigenfarben vorzüglich zur Herstellung von Modetönen. Die Färbungen von Katigengelbbraun R sind mit Oxydationsmitteln gut weiss ätzbar. Färbevorschriften:

	I	II
Katigengelb G	5 Proc.	20 Proc.
Schwefelnatrium	5 „	20 „
Soda, calc.	3 „	6 „
Glaubersalz, calc.	10 „	30 „

Neu-Methylenblau F und FR werden sich gut zum Färben des Natronlaugeätzartikels in Baumwolldruckereien bewähren, da sie das Weiss nicht anfärben. Zum Ueberfärben von vorgedrucktem Anilinschwarz auf Baumwollstückwaare nach üblichem Tanniren sind die neuen Farbstoffe ebenfalls sehr brauchbar; ausserdem eignen sie sich zum directen Druck auf Baumwolle, Seide und Halbseide mit Tanninzusatz, nur ist zu bemerken, dass die Farbstoffe unbedingt ohne Druck

gedämpft werden müssen, da die blauen Tanninlacke andernfalls bedeutend grüner werden. Neu-Methylenblau F und FR können auch mit Zinnsalz zusammen zum Buntätzen von Benzidinfarbstofffärbungen benutzt werden. — Die Farbstoffe sind auch für die Färberei von Baumwoll-Stück und -Garn sehr zu empfehlen, ferner zum Uebersetzen von Färbungen, die mit Benzidin- und Katigenfarbstoffen u. s. w. hergestellt sind. Auch für die Seidenfärberei haben die neuen Producte Interesse in Folge ihres klaren und lebhaften Tones.

Benzonitrolroth. Das gebleichte oder mit Soda abgekochte, gewaschene und getrocknete Garn wird mit β-Naphtollösung getränkt und centrifugirt. Das Garn muss nach dem Ausschleudern eine Zunahme von 100 Proc. zeigen. Des besseren Egalisirens wegen tränkt man zum zweiten Mal und schleudert nochmals. Man trocknet bei nicht zu hoher Temperatur (55°). Das Garn muss während des Trocknens rotiren oder umgezogen werden.

β-Naphtollösung:

150 g β-Naphtol in
150 „ Natronlauge 36° Bé. und
3000 cc heissem Wasser lösen, hinzu
500 g Türkischrothöl 55 Proc., ferner
100 „ Thonerdenatron in
1000 „ Wasser gelöst.

Das Ganze wird mit Wasser auf 10 *l* gestellt. Nach dem Trocknen geht man mit dem mit β-Naphtol imprägnirten Garn in das Nitrolbad. Zu diesem Zwecke werden (für 10 *l* Entwickelungsflotte) 276 g Benzonitrolentwickler Teig mit 1 *l* Wasser gut verrührt; diese dünnflüssige Paste giesst man alsdann unter gutem Umrühren in 225 cc Salzsäure 19° Bé., die mit 9 *l* kalten Wassers verdünnt sind. Nachdem die Flüssigkeit klar ist, gibt man nun 300 g essigsaures Natron, in Wasser gelöst, hinzu, rührt gut um und geht mit dem grundirten Garn ein. Um möglichst gleichmässig gefärbtes Garn zu erhalten, ist es angezeigt, das Garn auf einmal unter die Entwickelungsflüssigkeit zu tauchen. Nachdem man einige Male umgezogen hat und die Intensität der Farbe nicht mehr zunimmt, wäscht und seift man.

Rhodulinblau GG extra eignet sich gut zum Färben von tannirter Baumwolle und zeigt ein lebhaftes Blau von grünlicherem Ton als Rhodulinblau R. Die neue Marke zeichnet sich gegenüber der älteren R-Marke durch etwas grössere Lichtechtheit aus, während die übrigen Echtheitseigenschaften, wie Wasch-, Alkali- und Säureechtheit ungefähr die gleichen sind; dabei besitzt der neue Farbstoff ungefähr die doppelte Stärke gegenüber der R-Marke. Das Hauptanwendungsgebiet für Rhodulinblau GG extra bietet wie bei Rhodulinblau R die Druckerei. Man fixirt es in üblicher Weise mit Tannin auf geöltem oder ungeöltem Baumwollstoff bez. -Garn, desgleichen auf Seide, Halbseide und Wollseide. Der Farbstoff eignet sich gut zum Färben des Natronlaugeätzartikels. Seine Baumwollfärbungen sind mit Oxydationsmitteln ziemlich

gut ätzbar. Mit Zinkstaub zusammen kann er zum Buntätzen benutzt werden. — Z. B.

Vorgebeizt mit	2 Proc. Tannin / 1 Proc. Brechweinstein	4 Proc. Tannin / 2 Proc. Brechweinstein
Ausgefärbt mit	0,5 Proc. Rhodulinblau GG extra 3 „ Alaun	2 Proc. Rhodulinblau GG extra 3 „ Alaun.

Azophloxin 2 G zeigt die Nüance eines sehr lebhaften, blaustichigen, eosinartigen Roth. Es wird nach Art der übrigen sauren Egalisirungsfarbstoffe im Glaubersalz-Schwefelsäure-Bade gefärbt und egalisirt gut. Die Färbungen besitzen gute Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Alkali, gut Reib- und Schwefelechtheit, sowie eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen Chromkali. Aus letzterem Grunde kann das Product zum Nüanciren von Nachchromirungsfarbstoffen dienen, so lange keine Walkechtheit erforderlich ist. Baumwollene Effecte werden durch Azophloxin 2 G nicht angefärbt; in gemischten Geweben aus Wolle und Seide färbt es die Seide nur wenig an. — Azophloxin 2 G kommt vorzugsweise für die Wollstückfärberei in Betracht, zur Herstellung klarer Roth, sowie auch als Combinationsfarbstoff für lebhafte Modetöne, ferner zum Färben von Garnen für Fantasie-Artikel, von Damenhüten u. dgl. Azophloxin 2 G eignet sich ferner zum directen Druck auf Wolle, Seide und Wollseide; seine Färbungen auf Wolle und Seide sind mit Zinn und Zinkstaub gut ätzbar. — Färbevorschrift:

Eingehen bei 40 bis 50° unter Zusatz von
10 bis 20 Proc. Glaubersalz kryst. (5 bis 10 Proc. calc.),
2 „ 4 „ Schwefelsäure;
zum Kochen treiben und 1 Stunde kochen.

Naphtylaminschwarz 4B findet ausgedehnte Verwendung besonders für Confectionsstoffe. Die Färbungen kommen in der Nüance dem Blauholzschwarz ausserordentlich nahe; sie besitzen gute Reib- und Schweissechtheit und sind ferner carbonisationsecht. In der Decatur genügen sie normalen Ansprüchen. Hervorzuheben ist das gute Egalisirungsvermögen von Naphtylaminschwarz 4 B, das vorzügliche Durchfärbevermögen und die sehr gute Lichtechtheit, in welchem letzteren Punkte es dem gewöhnlichen Blauholzschwarz wesentlich überlegen ist. Ausser für Wolle eignet sich die Marke 4 B auch vorzüglich für aus Wolle und Seide gemischte Gewebe; beide Fasern werden gleichmässig gedeckt. Naphtylaminschwarz 4 BK stimmt im Grossen und Ganzen in seinen Eigenschaften mit 4 B überein. Es zeigt eine etwas tiefere Nüance und zählt zu den billigen, gut deckenden Schwarzmarken, welche für die gleichen Zwecke in Frage kommen. In der Decatur ist es der Marke 4 B etwas überlegen; ausserdem eignet es sich recht gut zum Färben von Wollstoffen mit Baumwolleffecten; auf diesen Stoffen zeigt es auch eine für ein saures Schwarz sehr bemerkenswerthe Schweissechtheit. Für Wollseide ist es weniger geeignet als Naphtylaminschwarz 4 B. Beide Producte werden mit Glaubersalz und Essig-

säure angefärbt und durch Nachsetzen von Weinsteinpräparat oder Schwefelsäure zum Ausziehen gebracht. Es ist auch möglich, direct mit Glaubersalz und Schwefelsäure oder mit Weinsteinpräparat zu färben, doch fällt das so hergestellte Schwarz weniger blumig aus, als wenn man mit Essigsäure anfärbt.

Alizarin-Astrol B besitzt ein ausgezeichnetes Egalisirungsvermögen neben ausserordentlicher Lichtechtheit, so dass es sich vorzüglich zur Herstellung lichtechter, zarter Blautöne eignet, oder in Combination mit den anderen lichtechten Farbstoffen zur Herstellung echtfarbiger Damenconfectionsartikel in Modetönen Verwendung finden kann. — Alizarin-Astrol B ist ferner säure-, alkali- und tragecht (schweissecht) und besitzt die werthvolle Eigenschaft, mitverwebte weisse Baumwolle nicht anzufärben. Es kann für die Kammzug- bez. Kammgarnfärberei als Nüancirungsfarbstoff dienen, die Waschechtheit reicht für dieses Material aus. Mit Chromkali nachbehandelt schlägt die Nüance nur sehr wenig um, der Farbstoff kann deshalb gut in Combination mit Chromirungsfarbstoffen Verwendung finden; bei künstlichem Licht behalten die Färbungen ihre Nüance. Auch für den Wollgewebe-, Garn- und Kammzugdruck ist Alizarin-Astrol B sowohl sauer als auch mit Chromzusatz sehr gut geeignet, weiter auch für den Seidendruck.

Anthracengelb C eignet sich durch Egalisirungsvermögen, Walk- und Lichtechtheit als Ersatzproduct für Gelbholz in der Wollenechtfärberei. Es findet sowohl vorchromirt wie nachchromirt Anwendung und liefert, zumal nachchromirt, klare, dem Gelbholz ähnliche Töne. Im Baumwolldruck erhält man mit Anthracengelb C unter Anwendung von essigsaurem Chrom als Beize gut seifenechte gelbe Chromlacke; auch für Vigoureux-, Seiden- und Halbseiden-Druck unter Zusatz von Oxalsäure und essigsaurem Chrom lässt sich das Product gut verwenden.

K. Oehler. Die Firma hat eine empfehlenswerthe Schrift über Anilinschwarz herausgegeben, welcher folgende Angaben entnommen sind. Man unterscheidet dreierlei Arten von Anilinschwarz-Verfahren: I. Färbeschwarz, II. Oxydationsschwarz, III. Dampfschwarz. — Färbeschwarz wird in einem Bade zumeist auf Baumwollgarn erzeugt. Das Schwarz bildet sich zum grössten Theile vorerst im Färbebade und lagert sich daher auf der Baumwollfaser vornehmlich nur mechanisch ab. Das Abschmutzen wird zum grossen Theil dadurch verhindert, dass man das für Buntweberei bestimmte Garn mit Stärkeappret versieht. Im Uebrigen ist das Schwarz ziemlich vergrünlich, es greift aber die Faser wenig an. — Nachfolgend ein praktisch erprobtes Verfahren für 100 k Baumwolle:

Badlänge 1:20, d. h. 20 hl Flüssigkeit auf 100 k Baumwolle	13 k	Anilinsalz (Oehler),
	20 „	Salzsäure 21° Bé.,
	14 „	Bichromat, vorher in heissem Wasser gelöst,

kalt eingehen, 1 Stunde umziehen, dann auf 70 bis 80° erwärmen und $^1/_2$ Stunde weiter umziehen. Gut spülen und mit 1proc. Schmierseife $^1/_2$ Stunde bei 60° seifen. Eventuell weich machen mit 2 Proc. Türkischrothöl, schleudern und trocknen. — Zuweilen grundirt man mit substantiven Baumwollfarbstoffen. Es wird dann mit 1,5 Proc. Azomauve R unter Zusatz von 10 Proc. Glaubersalz gefärbt und hierauf gespült.

Oxydationsschwarz. Man imprägnirt die Waare gleichmässig mit der Schwarzbeize, d. h. mit einer Lösung von Anilinsalz unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Chlorat) und eines Sauerstoffüberträgers (Kupfervitriol, Vanadat u. s. w.) und eines hygroskopischen Salzes (Salmiak). Dann wird möglichst rasch bei niedriger Temperatur getrocknet und hierauf bei einer 33 bis 35° nicht übersteigenden Temperatur oxydirt. Die Beize muss demnach vorerst auf der Waare eintrocknen und dann erst kann das „Oxydiren", und zwar in einer feuchtwarmen Atmosphäre, der „Hänge" oder „Oxydationskammer", erfolgen. Trocknen und Oxydiren vollziehen sich in ein und demselben Raume. Man wählt die Concentration der Beize so, dass sie etwa 7 bis 8° Bé. beträgt. Wird nun die Waare damit so imprägnirt, dass sie dann das Doppelte ihres ursprünglichen Gewichtes besitzt, so entspricht dies gerade der Materialmenge, die zur Herstellung eines normalen Anilinschwarz nothwendig ist. In der Hänge bez. der Oxydationsvorrichtung verbleibt die Waare so lange (im Allgemeinen 6 bis 8 Stunden), bis sie eine schwärzlich grüne Färbung angenommen hat. Durch eine nachfolgende Behandlung mit Oxydationsmitteln und Seife wird sie vollends schwarz und möglichst unvergrünlich gemacht bez. geschönt. — Das Oxydationsschwarz erfordert Erfahrung und genaues Einhalten der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen, da bei unvorsichtiger Behandlung die Haltbarkeit der Faser leidet. Um letzterem Uebelstande vorzubeugen, setzt man der Schwarzbeize essigsaure Thonerde zu. Dadurch wird die beim Schwarzprocess frei werdende Säure (im Wesentlichen Salzsäure) abgestumpft bez. unschädlich gemacht. — Oxydationsschwarz wird zumeist auf Baumwolle und zwar auf Garne, Wirkwaare (Strümpfe), Gewebe, ferner auch auf lose Baumwolle angewendet und geht dann unter dem Namen „Diamantschwarz". Ausserdem wird es auch auf Halbseide in bedeutendem Maasse ausgeführt. — Die mechanische Behandlung richtet sich nach dem Verarbeitungsstadium der Waare: Lose Baumwolle wird auf Hürden behandelt, Garn wird aufgestockt oder kommt auf rotirende Haspeln. Strümpfe werden auf Formen gezogen oder in eigenartigen Siebtrommeln behandelt. Gewebe kommen in die Hänge oder werden durch den sehr rasch wirkenden Oxydationsapparat Preibisch geführt. — Zum Färben von Oxydationsschwarz auf Garn wird das Baumwollgarn mit 3 bis 5 Proc. Soda abgekocht, in Wasser gut gespült und durch Abwinden oder Schleudern möglichst vollständig entwässert. Dann wird gestreckt. In diesem Zustande wird in die „Schwarzbeize" eingegangen und zwar mit 15 bis 25 k Garn. Für die Schwarzbeize löst man:

60 k Anilinsalz (Oehler) in 320 *l* Wasser,
2,75 „ Kupfervitriol in 50 *l* Wasser,
18,80 „ Natriumchlorat in 37 *l* Wasser,
2 „ Salmiak (Chlorammonium) in 12 *l* Wasser. Ferner nimmt man 24 *l* essigsaure Thonerde 10° Bé.

In eine Holzkufe von etwa 6 hl Inhalt, in welcher 25 k Baumwollgarn bequem umgezogen werden können, werden die genannten kalten Lösungen zusammengegossen. Die Gesammtflüssigkeit wird etwa 5 hl betragen und am Beaumé'schen Aräometer bei 15° Flüssigkeitstemperatur 8°, bei 25° 7,5° Bé. zeigen. Nun wird mit dem Garn eingegangen und $^1/_4$ Stunde umgezogen, dann wird aufgeworfen, leicht abgewunden und in die Schleuder eingelegt. Das Ausschleudern ist so zu regeln, dass das Garn nach dem Herausnehmen ungefähr doppelt so schwer ist, als es ursprünglich gewesen war. Dann wird egalisirt, d. h. durch Strecken des Garnes die Beize möglichst gleichmässig vertheilt. Es empfiehlt sich, den Ueberschuss von Beize in die Kufe zurücklaufen zu lassen. — Das imprägnirte Garn wird aufgestockt. Hierbei gebraucht man die Vorsicht, die (gewöhnlich buchenen) Stöcke mit der Beize abzuwischen und hierauf zu trocknen. Andernfalls würden die Stöcke an den Berührungsstellen einen Theil der Beize aufsaugen, wodurch an diesen Stellen des Garns hellere Streifen entstehen würden. — Als Oxydationskammer kann jede gut gelüftete Trockenkammer dienen. Ein Sauggebläse an der Decke saugt die Luft durch, welche von aussen her unter dem Fussboden in die Kammer dringt. Die Oeffnungen münden in einen Kanal, in welchem mittels Dampf heizbare Rippenrohre liegen. An diesen erwärmt sich die eingesogene Luft, zieht durch das Garn, beladet sich mit Feuchtigkeit bez. mit den später auftretenden sauren, der Baumwolle so gefährlichen Gasen und wird nach aussen geworfen. Die Grösse der Kammer ist der Tagesproduction anzupassen. Für 100 k Garn darf man 80 bis 100 cbm Raum als genügend bezeichnen. Die Kammer soll etwa 4,5 m Höhe haben, damit man bequem darin arbeiten kann. Es ist gut, 1,5 bis 2 m unter der Decke frei zu haben, damit sich dort die dem Garne entsteigenden Dämpfe ansammeln und nach und nach fortgesaugt werden können, denn es ist zur Vermeidung von unegalen Färbungen unerlässlich, dass in der Kammer kein Luftzug herrscht. Aus diesem Grunde ist es gut, oberhalb des Bodens noch einen zweiten falschen Boden anzubringen. Man hängt das mit Schwarzbeize getränkte Garn gleichmässig und nicht zu dicht auf, bringt den Ventilator in Gang und erwärmt auf 35°. Das eingebrachte Garn ist von schmutzig weisser Farbe. In dem Maasse, als die darin befindliche Schwarzbeize eintrocknet, wird es hellgrün und dann dunkelgrün. Nach 2 Stunden sind die Stränge umzuziehen. Nach weiteren 2 Stunden folgt ein zweites Umziehen, doch wird dann das Garn nur um die Hälfte umgezogen. Dieses Umziehen erfolgt überhaupt alle 2 Stunden. Je nachdem die Trockeneinrichtung wirkt, ist das Garn in 4 bis 6 Stunden trocken. Es folgt nun das eigentliche Oxydiren. Die erforderliche

feuchte Wärme erzielt man durch vorsichtiges Einlassen von Dampf. Das trockene Thermometer muss 35, das feuchte 30° zeigen. Es bildet sich Anilinschwarz (Emeraldin) und es werden stark riechende Gase, vornehmlich Salzsäure und verschiedene Sauerstoffverbindungen des Chlors, frei. Das Garn bleibt unter zeitweisem Umwenden unter steter langsamer Ventilation so lange in der Oxydationskammer, bis es eine schwarzgrüne Farbe angenommen hat. Dies kann weitere 4 bis 6 Stunden und selbst länger dauern. Dann kommt es heraus und baldigst in folgendes Chromirungsbad: Für 50 k Garn nimmt man 1000 *l* Wasser, 3 k Bichromat, 0,75 *l* Schwefelsäure. In diesem Bade wird bei 75 bis 80° 10 bis 15 Minuten rasch umgezogen und darauf in Wasser sehr gut gespült. Dann wird geseift mit 3 g Marseillerseife und 1 g Soda für 1 *l* Wasser bei etwa 80° 15 Minuten lang und schliesslich gespült. — Das Imprägnirungsbad wurde für 25 k Garn angegeben. Hat man etwa 100 k Garn zu färben, so sorgt man dafür, dass die weiteren 3mal 25 k rasch hinter einander imprägnirt werden. Nun ist die Beize durch das in den ersten 25 k enthaltene Wasser etwas dünner geworden. Es wird von 8° Bé. auf 7,6° Bé. gesunken sein und 20 bis 22 *l* abgenommen haben. Es handelt sich darum, den folgenden Partien eine Schwarzbeize von ganz gleicher Concentration zu geben. Angenommen es wären 20 *l* Beize verbraucht (was $^1/_{25}$ der ursprünglichen 5 hl ausmacht): man nimmt daher etwa den 20sten Theil der ursprünglich angewandten Stoffe, nämlich 3 k Anilinsalz, 138 g Kupfervitriol, 940 g Natriumchlorat, 100 g Salmiak, 1,2 *l* essigsaure Thonerde, löst alles in möglichst wenig Wasser, setzt die Mischung der Schwarzbeize zu, misst mit dem Aräometer, und verdünnt mit Wasser, bis das Aräometer 8° Bé. zeigt. Durch Beachtung der auf der Kufe befindlichen Marke wird man finden, ob der nachträglich gemachte Zusatz genügt, um den ursprünglichen Flottenstand zu erreichen. — Nach dem Herausnehmen und Schleudern der ersten Partie setzt man Anilinsalzlösung und die vorgeschriebene Menge der übrigen Lösungen und der essigsauren Thonerde zu, misst mit dem Aräometer und geht sofort mit der zweiten Partie ein, u. s. w. Man richte sich am besten so ein, dass der Betrieb ununterbrochen ist, da dann die Schwarzbeize immer brauchbar bleibt. Sollte sie durch langes Stehen oder durch zu langen Gebrauch trüb werden, so muss sie filtrirt werden, denn eine trübe Schwarzbeize gibt ein abschmierendes Schwarz. — Die zum Anilinschwarz verwendeten Böcke, Bänke, Ringpfähle, sowie Gefässe müssen von Holz sein und dürfen nur für diesen Artikel und nichts anderes verwendet werden. So z. B. erzeugt eine Spur Alkali einen weisslichen Fleck, selbst Wasser gibt graue Flecken, wenn damit die imprägnirte Waare in Berührung kommt. Man halte beim Trocknen, besonders aber beim Oxydiren, die angegebene Temperatur ein, da eine Steigerung derselben die Baumwollfaser morsch machen würde. Ferner ist von der Oxydationskammer directes Tageslicht fern zu halten. — Da das richtige Treffen des Schwarztones von der Tiefe der schwarzgrünen in der Oxydationskammer erzielten Farbe abhängig

ist, so richte man es so ein, dass man das Abmustern bei Tageslicht vornehmen kann und beginne mit dem Imprägniren zeitlich Morgens. Da die Menge der dem Garne einverleibten Beize die Intensität des Anilinschwarz bedingt, so wird man mit einer stärkeren Beize etwa 8,5 oder 9° Bé. auch ein tieferes Schwarz bekommen. Feinere Garne brauchen mehr Beize als starke. Hauptsache ist Gleichmässigkeit in Allem, im Imprägniren, im Abwinden oder Schleudern, Trocknen und im Oxydiren. Mercerisirtes Garn braucht um 20 bis 25 Proc. schwächere Beize. — Strümpfe und andere Wirkwaaren werden nach dem Imprägniren auf Formen gezogen und zeitweise gewendet. Oder man behandelt in rotirenden Siebtrommeln. — Lose Baumwolle behandelt man in ähnlicher Weise wie Garn, nur imprägnirt man sie mit stärkerer Schwarzbeize wie Garn, etwa 9° Bé., hat aber dafür Sorge zu tragen, dass keine unbenetzten Stellen übrig bleiben. Dann schleudert man und trocknet unter zeitweiligem Wenden der Baumwolle auf Hürden. Nachdem die Beize angetrocknet ist, wird die warme Luft mittels Dampfzuströmung angefeuchtet, um die Oxydation zu vollenden. — Stückwaare wird in breitgespanntem Zustande dreimal hinter einander mit der Schwarzbeize von 8° Bé. geklotzt. Das geklotzte Gewebe geht in einem geschlossenen, mit Windflügeln versehenen heizbaren Kasten über ein Rollensystem. In der ersten Hälfte des Apparates wird die Waare getrocknet, in der zweiten oxydirt. Nach 1 bis 2 Stunden verlässt die Waare den Apparat mit schwarzgüner Farbe und wird dann wie früher angegeben chromirt. In ähnlicher Weise färbt man Halbseide, nur dass hier bei um 5° erhöhter Temperatur gearbeitet wird. — Für Oxydationsschwarz im Druck sind dieselben Grundsätze zu beobachten, wie solche für das Glattfärben angegeben wurden. Man hat zu berücksichtigen, dass das als Sauerstoffüberträger dienende Kupfersalz in unlöslichem Zustande und zwar als Schwefelkupfer anzuwenden ist. Statt dessen kann auch Vanadium in Form von Chlorür angewendet werden und sind hierfür minimale Mengen ausreichend. — Nach dem Drucken und Trocknen wird oxydirt. Für Artikel, die nur Schwarz enthalten, bedient man sich mit Vortheil der „Hänge“ (bei 30 bis 35 Psychrometergraden), weil auf diese Weise das Schwarz langsamer entwickelt wird und daher schöner und zugleich ganz reibecht ist. — Bei mitgedruckten Dampffarben jedoch wird möglichst rasch oxydirt und zwar mittels eines Durchzuges durch den Mather-Platt [1]). Hierauf durchzieht die Waare den Ammoniakkasten, um dann zur Fixirung der Begleitfarben entsprechend lang weiter gedämpft zu werden. Beim Hängeschwarz mit schweren Zeichnungen empfiehlt es sich, der Druckfarbe etwas Ammoniak zuzusetzen, etwa 50 bis 60 g auf 1 k Anilinsalz. Dadurch wird aus einem Theile des Salzes Anilinöl frei; beim Dämpfen im Mather-Platt ist dieses Alkalischmachen immer am Platze. Man ver-

---

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 15. Aufl., Bd. 2, S. 177 (Leipzig 1902).

hindert dadurch das Morschwerden der Baumwollfaser, da man annehmen darf, dass bei Bildung von Anilinschwarz aus 1 k Anilinsalz nahezu 19 g Salzsäuregas frei werden.

Druckfarbe:

Verdickung	70 Proc.
Anilinsalz K. Oehler	10 „
Wasser	15 „
Schwefelkupferteig 24proc.	5 „

Statt Schwefelkupfer kann Vanadium verwendet werden, und zwar 2 cc der weiter beschriebenen Lösung auf 1 *l* Druckfarbe.

Verdickung:

Traganthschleim 1:15	800 g
Wasser	3000 „
Weizenstärke	720 „
Gebrannte Stärke	720 „
Chlorsaures Natron	320 „

In bekannter Weise gut verkochen und hierauf kalt rühren.

Schwefelkupferteig:

Schwefelblüthe	327 g
Natronlauge 34° Bé.	1850 „
Kupfervitriol	1255 „

Den Schwefel in der Lauge lösen, was innerhalb 24 Stunden bei zeitweiligem Umrühren erfolgt. — Durchsieben, und mit etwa 15 *l* kaltem Wasser verdünnen. Den Kupfervitriol in etwa 20 *l* Wasser von 80° lösen und der Schwefellösung zusetzen. Den entstandenen Niederschlag auswaschen und unter Wasser aufbewahren. Vor der Verwendung auf einem Calicofilter abtropfen lassen. (Der Schwefelkupferteig enthält dann etwa 24 Proc. Trockensubstanz.)

Vanadiumlösung:

Ammoniumvanadat	10 g
Salzsäure 20° Bé.	50 „
Wasser	100 „
Glycerin	5 „
Wasser	50 „

Lösen und erwärmen bis zum Erscheinen der blauen Färbung; dann verdünnen auf 1 *l*.

Beim Mischen der Druckfarbe ist das Anilinsalz in Wasser zu lösen, u. U. Ammoniak zuzusetzen und mit der Verdickung gut zu verrühren. Kurz vor Verwendung wird der Schwefelkupferteig zugesetzt. Nach dem Drucken und Trocknen bei 30 bis 35° in der Hänge oxydirt (6 bis 8 Stunden), oder durch den Mather-Platt gezogen. Es folgt das Nachchromiren mit 1 g Bichromat und 0,1 g Schwefelsäure auf 1 *l* Wasser, bei 60°, 5 Minuten Spülen, Seifen mit 2,5 g Marseillerseife im Liter bei 60° während 20 Minuten Spülen und Trocknen. — Diese Druckformel gilt nur als Durchschnitt, denn es müssen natürlich verschiedene begleitende Umstände berücksichtigt werden. Eine tiefe Gravüre, besonders wenn sie schwere Muster enthält, bedarf einer weniger kräftigen Druckfarbe. Mit Türkischrothöl grundirte Waare verlangt kräftige, kein freies Anilinöl enthaltene Druckfarbe. — Für Dampfschwarz klotzt man die Waare mit einem Gemisch von Anilinsalz, gelbem Blutlaugen-

salz und Natriumchlorat auf einer Klotzmaschine, welche mit einer Hotflue in Verbindung steht. Nach dem Trocknen (nicht höher als 50°) wird das Schwarz durch Dampf entwickelt, indem man die Waare ein- oder zweimal durch den Mather-Platt hindurchgehen lässt. Das Verfahren wird jedoch nur ausnahmsweise für Uni, daher zumeist nur im Druck angewandt. Durch Bedrucken der geklotzten und vorsichtig getrockneten Waare mit alkalisch oder reducirend wirkenden Mitteln oder solchen, die in beiden Richtungen zugleich wirken (Aetznatron, Soda, essigsaures Natron, Hyposulfit, Mono- oder Bisulfite, Rhodanate u. s. w.), werden, durch Verhinderung der Schwarzbildung an den betreffenden Stellen, weisse Zeichnungen auf schwarzem Grunde erzeugt. Werden solchen Weissreserven Farbstoffe und geeignete Fixirungsmittel zugesetzt, so entsteht der farbige Aetzdruck auf Anilinschwarzgrund. — Als Aetzfarbe werden zumeist angewendet: a) Pigmentfarben, wie Chromgelb, Zinnober, Ultramarin, Chromgrün, mit Albumin fixirt. In gleicher Weise angewendet werden Anilinfarblacke aus basischen Farben, wie Safranin, Methylenblau, mit Tannin und Antimon niedergeschlagen, oder Azofarben als Baryt-, Thonerde- oder Bleilacke. Als Aetzmittel dient zumeist essigsaures Natron. Damit die Gravüre nicht verstopft wird, ist mit rotirender und Contrabürste zu drucken; — b) ferner einzelne substantive Baumwollfarbstoffe, wie Toluylen-Orange G; diesen setzt man Soda und phosphorsaures Natron zu. — Nach dem Dämpfen zieht man durch kochend heisses Bichromat 1 : 100, dann wird gewaschen, geseift, wieder gewaschen und getrocknet. Empfindliche Aetzfarben, z. B. Tanninlacke, werden bloss geseift.

Klotzlösung:

4 k Anilinsalz K. Oehler lösen in 6 *l* Wasser,
2,6 „ gelbes Blutlaugensalz lösen in 15 *l* Wasser,
1,5 „ Natriumchlorat lösen in 3 *l* Wasser.

Die drei Producte werden einzeln in den angegebenen Mengen Wasser gelöst und zusammengegossen. Das Klotzen muss in richtiger Weise geleitet werden, so dass das Gewebe sein Eigengewicht an Flüssigkeit aufnimmt. Bei sehr dünner leichter Waare empfiehlt es sich, die Klotzflüssigkeit durch Zusatz von etwas Ammoniak ein wenig alkalisch zu machen.

Aetzweiss:

375 g Weizenstärke,
1840 „ Wasser,
700 „ Traganthschleim 6 : 100,
200 „ Essigsäure 7,5° Bé.,
1000 „ essigsaures Natron kochen und nach dem Erkalten zusetzen
240 „ essigsauren Kalk 15° Bé. und
360 „ Natriumbisulfit 35° Bé.

Aetzfarben. Beispiel Gelb:

1275 g Chromgelbteig,
750 cc Albuminlösung,
465 g essigsaures Natron, gelöst in
150 „ Wasser.

Albuminlösung:

20 g arsensaures Natron lösen in
100 „ heissem Wasser, dann eingerührt in
1400 „ kaltes Wasser und
1100 „ Blutalbumin einbringen (ohne Rühren).

Nach 24 Stunden umrühren und zusetzen
200 cc Ricinusöl.

Durch ein Sieb geben.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Der Schwefelfarbstoff **Thiogenschwarz NA** für Baumwollfärberei bietet in der Stückfärberei den Vortheil, dass er nicht zum Bronziren neigt und daher Färbungen mit ganz klaren Leisten ergibt. Die vielseitige Verwendbarkeit des neuen Productes geht aus folgender Tabelle hervor:

		Farbstoff Proc.	Schwefelnatrium Proc.	Soda Proc.	Natronlauge 28°	Kochsalz Proc.		Glaubersalz kryst. Proc.	Flottenverhältnis
lose Baumwolle	I. Bad	20	20	10	3	50			1 : 15
	laufende Flotte	10 bis 12	10	4	1	0 bis 5			
Baumwollgarn	I. Bad	20	20	10		50			1 : 15
	laufende Flotte	10 bis 12	10	2		0 bis 5			
merceris. Baumwollgarn	I. Bad	15	15	8		30	oder	50	1 : 15
	laufende Flotte	7,5 bis 9	8	2		0 bis 3		0 bis 5	
Leinengarn	I. Bad	12	12	6		30			1 : 15
	laufende Flotte	8 bis 9	8	2		0 bis 3			
Mechanische Apparate (Copsfärberei)	I. Bad	20	20	10				30 g im Liter	je nach Apparat 1 : 6 bis 1 : 10
	laufende Flotte	10 bis 12	10	2				0	
Kettenfärberei	I. Bad	20	20	8	2	20 g im Liter	oder	40 g im Liter	1 : 5
	laufende Flotte	10 bis 12	10	2	$^1/_2$	0 bis 2 Proc.		0 bis 4 Proc.	
Stückfärberei (Jigger)	I. Bad	20	20	6	2	20 g im Liter	oder	40 g im Liter	1 : 5 bis 1 : 3
	laufende Flotte	12 bis 14	10	2	$^1/_2$	0 bis 2 Proc.		0 bis 4 Proc.	

Beim Färben von mercerisirter Waare kann man, um deren Glanz möglichst zu erhalten, dem Anfangsbade 2 Proc. Türkischrothöl zusetzen, auf laufender Flotte gebraucht man $^1/_2$ Proc. **Thiogenblau B** liefert auf pflanzlicher Faser ein volles blumiges Blau im Indigoton mit besonders guten Echtheitseigenschaften, welche dem Farbstoff eine bedeutende Verwendung für echtfarbige Artikel in der Baumwoll- und Leinenindustrie sichern. — Gefärbt wird unter Zusatz von kryst. Schwefelnatrium, Soda, Natronlauge und Koch- bez. Glaubersalz bei 70 bis 90° während 1 Stunde. Nach dem Färben wird ausgequetscht, egal ge-

wunden oder geschleudert und die Farbe durch 1- bis 2stündiges Verhängen an der Luft oder feste Einlagerung in Barken (Kettenfärberei) oder durch ½- bis ¾stündiges Dämpfen mit Luft entwickelt, hierauf gespült. Eine Nachbehandlung mit Kupfervitriol oder Kupfervitriol und Chromkali erhöht die Sodakochechtheit und ist besonders bei satten Farben zu empfehlen. — Durch Combination mit Melanogenblau B werden mittlere und tiefe Indigotöne erzielt, wobei man die Schönung mit basischen Farbstoffen entbehren kann. In diesem Fall vervollständigt die für Melanogenblau B erforderliche Fixirung mit Fixirsalz oder Cadmiumsulfat auch die Sodakochechtheit des mitverwendeten Thiogenblau B. — Lose Baumwolle kann sehr gut in offenen Barken gefärbt werden, wobei man, um das Material gut durchzunetzen, einige Zeit (etwa ¼ Stunde) kochen lässt und dann bei 80 bis 90° fertig färbt. — Baumwollgarn färbt man auf der Barke am besten unter der Flotte, besonders wenn hohe Gleichmässigkeit gefordert wird. Stückwaare färbt man ununterbrochen auf Rollenkufen mit 1- bis 2maligem Durchzug zu je 4 bis 10 Minuten mit jedesmal nachfolgendem Abquetschen. Man lässt alsdann ähnlich wie bei der Indigofärberei durch die Luft laufen oder etwa 2 Stunden auf der Rolle liegen und spült darauf gründlich; oder man lässt die Stücke aus dem Färbebad auf gelochte Walzen auflaufen und dämpft mit Luft von aussen nach innen. Bei dem Färben auf dem Jigger ist beim Auslauf aus der Färbemaschine eine gute Quetschvorrichtung nothwendig.

Diphenylschwarzbase und Diphenylschwarzöl werden besonders mit Schwefelkupferteig als Druckfarbe empfohlen.

Stammfarbe A.

In 4 k essigsaurer Stärkeverdickung werden
200 g Olivenöl und
300 „ Natriumchlorat, gelöst in
500 cc Wasser eingetragen. Dann werden:
300 g Diphenylschwarzbase I und
50 „ Anilinöl C1 in
500 cc Essigsäure 8° Bé. (50 Proc.) und
200 „ Milchsäure, 50proc., warm gelöst und nach dem Erkalten in obige Verdickung eingerührt.

Stammfarbe B.

3 k essigsaure Stärkeverdickung,
150 g Schwefelkupfer-Teig 30 Proc. mit
680 cc Wasser gut angeteigt,
150 „ Aluminiumchlorid 30° Bé.,
20 „ Vanadinsaures Ammon 1:1000.

Essigsaure Stärkeverdickung.

2 k 400 g Weizenstärke,
6 l 600 cc Wasser,
2 „ Essigsäure 8° Bé.,
10 Minuten lang kochen.

Vor Gebrauch sind 4 k Stammfarbe B in 6 k Stammfarbe A einzurühren. Auf gebleichten Satin drucken, trocknen, 1 Minute im Mather-Platt bei 100°

dämpfen, nicht chromiren, ¹/₄ Stunde bei 40° malzen, spülen, 5 Minuten bei 60° mit 2 g Seife im Liter seifen und waschen.

Diphenylschwarzbase I mit Cerochlorid.

Stammfarbe A (wie oben!).

Stammfarbe B.

3 k essigsaure Stärkeverdickung (vgl. oben),
150 cc Aluminiumchlorid 30° Bé.,
100 „ Cerochlorid 20proc.,
750 „ Wasser.

Die weitere Behandlung entspricht der für Schwefelkupfer angegebenen, nur dass das Dämpfen im Mather-Platt 5 Minuten lang geschieht.

Diphenylschwarzöl DO mit Schwefelkupfer.

Stammfarbe A.

In 4 k essigsaurer Stärkeverdickung (s. o.),
200 g Olivenöl,
300 „ Natriumchlorat, gelöst in
600 cc Wasser, eintragen. Dann wird die Mischung von
500 g Diphenylschwarzöl DO,
500 cc Essigsäure 8° Bé. (50 Proc.),
200 „ Milchsäure 50proc.,
100 „ Salzsäure 22° Bé. und
100 „ Wasser in obige Verdickung eingerührt.

Stammfarbe B.

3 k essigsaure Stärkeverdickung,
150 g Schwefelkupferteig 30proc. mit
180 cc Wasser anteigen,
170 „ Aluminiumchlorid 30° Bé.

Vor Gebrauch 3,5 k Stammfarbe B in 6,5 k Stammfarbe A einrühren und, wie bei Diphenylschwarzblau I mit Schwefelkupfer angegeben, weiter behandeln.

Diphenylschwarzöl DO mit Cerochlorid.

Stammfarbe A (wie für Schwefelkupfer angegeben).

Stammfarbe B.

3 k essigsaure Stärkeverdickung (s. o.),
170 cc Aluminiumchlorid 30° Bé.,
100 „ Cerochlorid 20proc.,
230 „ Wasser.

Vor Gebrauch 3,5 k Stammfarbe B in 6,5 k Stammfarbe A einrühren, auf gebleichten Satin drucken, trocknen, 3 bis 4 Minuten im Mather-Platt bei 100° dämpfen, ¹/₄ Stunde bei 40° malzen, spülen, 5 Minuten bei 60° mit 2 g Seife im Liter seifen und waschen.

Diphenylschwarzöl DO mit Ferricyankalium.

Stammfarbe A.

In 4 k essigsaure Stärkeverdickung werden
300 g Natriumchlorat, gelöst in
600 cc Wasser, eingetragen. Zufügen:
170 „ Aluminiumchlorid 30° Bé. und die Mischung von:
500 g Diphenylschwarzöl DO mit
500 cc Essigsäure 8° Bé.,
200 „ Milchsäure 50 Proc.,
100 „ Salzsäure 22° Bé.,
130 „ Wasser.

Stammfarbe B.
2 k 500 g essigsaure Stärkeverdickung,
460 „ Wasser,
540 cc Ferricyankalium 1:5.

Werden die gedruckten Stücke zu scharf getrocknet, so entsteht leicht ein brauneres Schwarz, welches von Ueberoxydation herrührt. Gleichzeitig bildet sich nebenher auch ein violetter Farbstoff, der beim Waschen und Seifen leicht in Weiss blutet. Als bewährtes Mittel, um stets ein tadelloses Weiss im Druck zu erhalten, hat sich eine ganz verdünnte Lösung von Kaliumsulfit ($^1/_2$ cc Kaliumsulfit 45° Bé. im Liter) erwiesen, mit welcher man den Stoff vor dem Druck präpariren kann; in gleicher Weise wirkt eine Oelpräparation. — In der Chlorechtheit stehen beide neue Farbstoffe dem Anilin-Oxydationsschwarz nach. — Im Roth-Schwarz-Artikel (Paranitranilinroth gefärbt und schwarz überdruckt) wird dem Diphenylschwarz nachgerühmt, dass es viel schärfer steht und sich voller als Anilinschwarz entwickelt. — Beim Tannin-Aetzartikel kann Diphenylschwarz, neben der alkalischen Weissätze gedruckt, vortheilhaft Verwendung finden, da die Druckwalzen bei Ausführung dieser Combination im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Dampfanilinschwarz nicht angegriffen werden. — Für Garndruck geben mit Kupferchlorid angesetzte Druckfarben gute Resultate, doch können auch die Druckfarben, die für Stoff benutzt werden, Verwendung finden, wenn man das Schwarz durch kurzes Dämpfen entwickeln will.

Diphenylschwarzbase I auf Baumwollgarn. Für Herstellung der Druckfarben werden zwei Stammfarben gemischt:

Stammfarbe A.
30 g Diphenylschwarzbase I und
5 „ Anilinöl C1 werden in
100 cc Essigsäure 8° Bé. (50 Proc.) und
40 „ Milchsäure 50 Proc. durch Erwärmen gelöst, abgekühlt und in die Mischung von
100 g Traganth (60:1000) und
225 cc kalten Wassers eingerührt.

Stammfarbe B.
25 g Chlorsaures Natron in
100 „ Wasser gelöst und
15 cc Aluminiumchlorid 30° Bé.,
2 „ Kupferchlorid 40° Bé.,
358 „ kaltes Wasser.

Vor Gebrauch werden je 500 g Stammfarbe B in 500 g Stammfarbe A eingerührt und durch ein Sieb gegeben. Man druckt auf getrocknetes gebleichtes Baumwollgarn. Um bei mercerisirtem Garn ein Fliessen der Druckfarben zu vermeiden, ist es vortheilhaft, das Garn vorher mit verdünnter Essigsäure und etwas Stärke zu imprägniren und gut zu trocknen. Nach dem Drucken wird das Garn sofort in eine 50 bis 60° warme Trockenstube gebracht oder auf einem Trockenhaspel getrocknet. Sodann lässt man das Garn noch bei etwa 40 bis 50° verhängen, bis die Drucke tiefschwarz sind, was je nach der Temperatur

der Kammer in 2 bis 10 Stunden erreicht wird. Anstatt lange zu verhängen, kann man das Schwarz nach raschem Trocknen auch durch Dämpfen entwickeln, doch muss dies mit Vorsicht geschehen. Namentlich darf man nicht grosse Mengen Garn in einem kleinen Kasten auf einander legen, sondern muss die Garne möglichst locker und frei im Dampfkasten aufhängen und darauf bedacht sein, dass die entweichenden sauren Dämpfe gut abziehen können, damit keine Corrosion der Faser entstehen kann. — Mit Diphenylschwarz bedruckte Garne, welche für halbwollene Waaren bestimmt sind und das Ueberfärben im sauren Bade aushalten sollen, müssen gedämpft werden, weil nur in diesem Fall eine befriedigende Säurekochechtheit erzielt wird.

Indigodruckverfahren mit Hydrosulfit NF. Zur Herstellung der Druckfarbe wird Hydrosulfit NF in heissem Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt, in einem doppelwandigen Kessel mit Wasserkühlung portionenweise in die alkalische Verdickung eingerührt und hierauf der abgekühlten Mischung die Indigopaste zugefügt; für dunkle Farben empfiehlt sich Britishgum, welches vollkommen stärkefrei und mit Natronlauge von 40° Bé. eine geschmeidige, klare Verdickung ergibt. Helle Farben erhält man durch Coupiren der dunklen Farben mit alkalischer Gummiverdickung, der man noch etwas Hydrosulfit NF und zur besseren Egalisirung wenig Glycerin zufügen kann. Gute Resultate erhält man bei hellen Tönen, bei welchen es weniger auf volle Ausnutzung des Indigos ankommt, auch bei Verwendung von Druckfarben ohne Alkali unter Erhöhung der Menge des Reductionsmittels. — Das Drucken geschieht in der üblichen Weise. Bei zwei- oder mehrfarbigen Drucken, bei denen der zuletzt druckende Boden in Hellindigo ausgemustert ist, empfiehlt es sich, das durch die abladenden Passer und Begleitfarben entstehende Verschmieren der hellen Fonds durch Anwendung der Contrerackel zu vermeiden. Die bedruckte Waare muss die Mansarde vollkommen und gleichmässig getrocknet verlassen. — Das Dämpfen erfolgt während 2 bis 3 Minuten mit einem luftfreien, 100 bis 102° heissen Dampf, und zwar soll die Wärme gleichmässig, aber nicht zu scharf getrocknet in den Dämpfapparat eintreten. Wo der Druck des Arbeitsdampfes veränderlich ist, ist der Heissdampf nicht nur zum Ueberhitzen des Arbeitsdampfes zu benutzen, sondern auch zu dessen Unterstützung direct in den Dampfraum einströmen zu lassen. Um die Dampfatmosphäre möglichst luftfrei zu erhalten, ist für kräftig durchströmenden Dampf und für einen möglichst engen 6 bis 10 mm breiten Spalt für Ein- und Austritt der Waare zu sorgen. Die Temperatur des Dampfes ist jederzeit durch Thermometer, welche mindestens 15 bis 20 cm in den Dämpfraum hineinragen sollen, zu controliren, auch ist die Anbringung von Doppelfenstern, die auch als Mannloch dienen können, mit elektrischer Aussenbeleuchtung, um das Innere des Dämpfers und den Verlauf der Reduction genau beobachten zu können, von grossem Werth. — Durch die Einwirkung des heissen Dampfes wird die hydroschweflige Säure aus dem Hydrosulfit NF zur Wirkung gebracht und bei

Abwesenheit von Sauerstoff der Indigo reducirt, wobei die bedruckten Stellen eine bräunlichgelbe bis hellgelbe Farbe annehmen; beim Austritt aus dem Apparat geht die gelbe Farbe sodann in Olive bis Gelbolive über. — Beim Waschen der bedruckten und gedämpften Waare muss das Alkali möglichst gründlich durch Waschen in viel fliessendem Wasser entfernt werden. Die Waare durchzieht zuerst eine Breitwaschmaschine, in deren ersten Abtheilungen das Wasser durch starken Zu- und Abfluss schnell erneuert wird. Man vermeidet dadurch ein Einbluten der nicht bedruckten Stellen. — Da die endgültige Fixirung des Indigos durch Oxydation des Indigoweiss erfolgt, so ist diese möglichst zu unterstützen, indem man die Waare während des Breitwaschens abwechselnd an die Luft bringt und an Spritzröhren vorbei führt. Demgemäss ist es auch vortheilhaft, in den letzten Abtheilungen der Breitwaschmaschine den Wasserstand unterhalb der oberen Leitrollen zu halten, wodurch die nasse Waare genug Gelegenheit findet, mit der Luft in Berührung zu treten. Nach dem Austritt aus der Breitwaschmaschine soll das Blau zum grössten Theil schon entwickelt sein, ein Abflecken ist dann nicht mehr zu befürchten, hierauf wird im Strang gewaschen und dann wie üblich geseift.

Aetzen mit Hydrosulfit NF. Für Paranitranilinroth und Parabraun:

Aetzweiss NF 400.

400 g Hydrosulfit NF Höchst werden in
200 cc Wasser bei 50 bis 60° gelöst und mit
400 g Gummiwasser verdickt.

Aetzgelb.

	I.	II.
Reisstärke	60 g	60 g
Wasser	255 cc	255 cc
Essigsäure 8° Bé.	25 „	25 „
Glycerin	50 g	50 g
10 Min. kochen, dann zufügen		
Thioflavin T	30 g	—
Auramin conc.	—	30 g

Nach erfolgter Lösung des Farbstoffs abkühlen und nach dem Erkalten langsam zufügen:

	I.	II.
Hydrosulfit-Tanninlösung I	610 g	610 g

Aetzmarineblau.

Reisstärke	75 g
Wasser	375 cc
Glycerin	50 g
10 Min. kochen und heiss zufügen:	
Aetzmarineblau S extra	40 „

Nach erfolgter Lösung des Farbstoffs abkühlen und nach dem Erkalten langsam zufügen:

Hydrosulfit-Tanninlösung II	460 g

Hydrosulfit-Tanninlösung

	I.	II.
Hydrosulfit NF Höchst	350 g	175 g
Heisses Wasser	85 cc	85 cc
lösen, abkühlen, dann zufügen		
Formaldehyd 40 Proc.	25 g	25 g
Diese Hydrosulfitlösung einrühren in		
Essigsaure Tanninlösung 1:1	150 „	150 „
Essigsäure 8° Bé.	—	25 cc

Der Zusatz von Essigsäure verhindert die vorzeitige Lackbildung in der Druckfarbe, wodurch eine bessere Druckfähigkeit der Aetzfarben erreicht wird. Formaldehyd erhöht die Haltbarkeit der Farben. Nach dem Druck ist gut zu trocknen und dann 3 bis 5 Minuten bei 102 bis 105° im Mather-Platt zu dämpfen. Hierauf soll die gedämpfte Waare bis zur Reoxydation der reducirten Buntätzfarbstoffe liegen, dann durch Brechweinstein, Seife und Wasser geführt und schliesslich am Trockencylinder getrocknet werden. — Für Marineblau und Schwarz auf Wollstoff:

Färbung mit Aetzschwarz NF pat.

6 Proc.	Farbstoff,	} ½ Stunde kochen, hierauf zusetzen
20 „	Glaubersalz,	
5 „	Essigsäure 8° Bé.	
2 „	Schwefelsäure und ½ Stunde kochen, worauf nach Zusatz von weiteren	
2 „	Schwefelsäure nochmals ½ Stunde gekocht wird.	

Aetzweiss NFW 400.

Stammweiss.

600 g Hydrosulfit NF Höchst werden bei 50 bis 60° im Kupferkessel am Wasserbade geschmolzen und eingerührt in
300 g lauwarme Verdickung R.

Verdickung R.

300 g Reisstärke oder Weizenstärke und
900 cc Wasser werden gekocht.

Aetzweiss.

200 g Chinaclay,
50 cc Wasser,
150 g Albuminlösung 1 : 1 werden mit
600 „ Stammweiss vermischt.

Die bedruckte Waare wird gut, aber nicht zu scharf getrocknet und 6 bis 8 Minuten im Mather-Platt bei 100 bis 102°, oder in trockene Tücher eingewickelt und ½ Stunde mit trockenem, nicht gespanntem Dampfe gedämpft. Das Aetzen kann übrigens auch in einfacher Weise durch 5 Minuten langes Dämpfen auf der sog. Decatirpfeife vorgenommen werden. Nach dem Dämpfen wird kalt 2 bis 3 Minuten mit Salzsäure (5 cc Salzsäure 22° Bé. im Liter) gesäuert, dann gut gewaschen und getrocknet.

Hydrosulfit Z ist besonders für glatte Waaren zu empfehlen, da vermöge seiner Schwerlöslichkeit die Aetzwirkung mehr eine oberflächliche und wenig in die Tiefe des Gewebes eindringende ist. Nach dem Aufdruck der Aetzfarben wird scharf getrocknet und hierauf 2 bis 3 Minuten mit heissem trockenem Dampf (99 bis 100°) im Mather-Platt gedämpft. Sodann wird gut gewaschen, kurz geseift und dann noch gechlort. Das Chloren der weissgeätzten Azofarben (Naphtylaminbordeaux, Pararoth u. ä.) ist nicht zu umgehen, da nichtgechlortes Weiss beim Lagern stets nachgilbt. Den aus Hydrosulfit Z und Indigoteig bereiteten Indigodruckfarben setzt man Alkalisalze mit flüchtigen Säuren, welche im Dampfe erst ihre Alkalität zur Wirkung bringen, oder auch Zinnoxydulteig zu. Nach dem Aufdruck der Indigodruckfarben

wird scharf getrocknet, dann 2 Minuten mit heissem trockenem Dampf (99 bis 100°) im Mather-Platt gedämpft, hierauf gewaschen, wobei das gebildete Indigoweiss langsam in Indigoblau übergeht und dann gesäuert und nach Bedarf geseift.

Aetzweiss Z:

600 g Hydrosulfit Z,
400 „ Gummiwasser.

Dampf-Indigoblau Z:

100 g Indigo MLB Teig 20 Proc.,
300 „ Hydrosulfit Z,
540 „ Gummiwasser, langsam zugeben:
60 „ calc. Soda pulv.

Coupure für Indigoblau:

100 g Hydrosulfit Z,
600 „ Gummiwasser,
280 cc Wasser,
20 g calc. Soda pulv.

Kalle & Cp. Der Schwefelfarbstoff Thioningrün B liefert ohne Nachbehandlung blaugrüne Färbungen von bedeutender Echtheit. Gefärbt wird unter Zusatz von Schwefelnatrium (10 Proc.) und Soda (8 Proc.) bei 90° etwa 10 Minuten, worauf die erste Hälfte der Kochsalzmenge (25 Proc.) und nach weiteren 10 Minuten die andere (25 Proc.) hinzugefügt wird (berechnet für 10 Proc. Farbstoff). Nach 1/2 Stunde ist die Färbung fertig. Die folgenden Bäder erfordern entsprechend weniger Zusätze. Licht- und Waschechtheit sind besonders gut, Schwefelechtheit ist gut und Chlorechtheit befriedigend. Garne werden durch Umziehen über der Flotte gefärbt; nur bei ganz dunklen Tönen ist ein Färben unter der Flotte zu empfehlen. Bei der leichten Löslichkeit des Farbstoffs ist seine Verwendung auf Apparaten für Vorgespinnst und Copse vortheilhaft. Mit 12 Proc. Farbstoff erzielt man ein sattes Dunkelgrün.

Thionblau B gibt lebhafte Indigotöne; mit 1,5 Proc. wird ein sattes Hellblau, mit 5 Proc. ein Mittelblau erzielt. Das letztere wird unter Zusatz von 10 Proc. Schwefelnatrium, 5 Proc. Soda und 40 Proc. Kochsalz ausgefärbt. Die directe Färbung ist ein Graublau, welches durch Nachbehandlung mit Wasserstoffsuperoxyd sich zu einem sehr lebhaften Blau entwickeln lässt. Die Färbung mit 5 Proc. Farbstoff wird mittels 10 Proc. Wasserstoffsuperoxyd (12 Vol.) und 2 Proc. essigsauren Ammoniums (10° Bé.) behandelt, indem man in das kalte Entwickelungsbad eingeht, in 15 bis 20 Minuten zum Kochen treibt und etwa 10 Minuten kocht. Licht-, Wasch- und Säureechtheit sind sehr gut.

Thionschwarz TB, TG und TR ergeben bereits mit 4,5 bis 5° Proc. ein tiefes Schwarz. Die Farbstoffe liefern, sowohl unter wie über der Flotte gefärbt, gute Resultate und zwar TB ein blaueres, TR ein rotheres und TG ein grünliches echtes Schwarz. Beim Färben über der Flotte ist die Temperatur auf etwa 60° zu halten.

Zum Weissätzen von Schwefelfarbstoffen auf Cord empfiehlt dieselbe Firma folgende Aetze:

	starke Aetze		schwächere Aetze
Britishgum	220 g	bez.	250 g
Chlorat	230 „	„	152 „
Weinsäure	100 „	„	66 „
Gelbes Blutlaugensalz	40 „	„	28 „
Wasser	410 „	„	504 „

Drucken, trocknen, 3 bis 8 Minuten dämpfen, spülen.

Gesellschaft für chemische Industrie. Für Pyrogen-Indigo werden folgende Vorschriften angegeben:

100 k Garn,
20 hl Flotte,
5 bis 20 k Farbstoff (Pyrogen-Indigo und Pyrogendirectblau zusammen),
10 „ 40 „ Schwefelnatrium kryst.,
10 „ 15 „ Soda calc.,
25 „ 50 „ Kochsalz,
3 „ 4 *l* Mineralöl (Maschinenöl).

Man löst den Farbstoff mit dem Schwefelnatrium durch Uebergiessen mit kochendem Wasser unter Zugabe des Oels und fügt die Lösung dem Bade zu. Man färbt 1 Stunde bei 90 bis 95°, quetscht ab, nimmt auf ein 25 bis 30° warmes Spülbad, das im Liter 1 bis 2 cc Ammoniak enthält, zieht 5 bis 6mal um, steckt auf gerade Holzstäbe und verhängt, ohne abzuwinden, eine Stunde. Nach $^1/_2$ Stunde kehrt man das Garn, so dass die nasse Seite nach oben kommt. Man spült gründlich und schönt wie üblich. — Falls man nicht allzu hohe Ansprüche an Egalität stellt, kann man Pyrogen-Indigo auch ohne Oelzusatz färben; man ringt in diesem Falle nach dem Färben ab, entwickelt durch 5 bis 10 Minuten langes Hängen, nimmt bei 60 bis 70° durch ein Bad, das 2 bis 3 g Soda im Liter enthält, spült und trocknet.

Calico, gefärbt auf dem Jigger (Ansatzbad) mit

8 Proc. Pyrogen-Indigo,
8 „ Pyrogendirectblau röthlich,
25 „ Schwefelnatrium kryst.,
15 „ Soda calc.,
15 „ Glaubersalz calc.

Man färbt 1 Stunde bei 90 bis 95°, quetscht gut ab, gibt eine kurze Luftpassage, damit sich das Blau entwickelt und spült gründlich. — Oder man färbt wie oben angegeben mit

8 Proc. Pyrogen-Indigo,
20 „ Schwefelnatrium kryst.,
15 „ Soda calc.,
15 „ Glaubersalz calc.

und bedruckt die getrocknete Waare mit folgender Weissätze:

{ 90 g Stärke,
{ 90 cc Wasser angeteigt,
500 „ chlorsaure Thonerde 25° Bé.,
100 g Britishgum,
150 „ chlorsaures Natron auf dem Wasserbade vorsichtig verdickt, dazu wenn kalt
{ 20 „ rothes Blutlaugensalz,
{ 50 cc Wasser

1 bis 2mal durch den Mather-Platt nehmen, bez. 3 bis 5 Minuten dämpfen, waschen, breit bei 50 bis 60° durch 5 cc Natronlauge 40° Bé. im Liter ziehen, dann waschen und trocknen.

Die Rosanthrene bilden eine neue Klasse von Diazotirungsfarbstoffen mit lebhafter türkischrothähnlicher Nüance; sie besitzen eine gute Wasch- und Säureechtheit. Ihre Lichtechtheit kommt derjenigen der besseren substantiven Farbstoffe gleich. Die Farbstoffe eignen sich zur Combination unter einander und mit anderen Diazotirungsfarbstoffen. Sie sind in erster Linie für die Buntweberei bestimmt, z. B. für Bett- und Matrazendrille, Schürzen- und Hemdenstoffe und Waschflanelle, sowie auch für Strickgarne und Effectfäden in Wollgeweben. Sie kommen als Ersatz für Türkischroth, Paranitranilinroth und auch Naphtylamingranat dort in Frage, wo keine besondere Lichtechtheit verlangt wird. Man färbt in der üblichen Weise mit Glaubersalz, Soda und Seife, diazotirt wie gewöhnlich und entwickelt mit 0,9 Proc. β-Naphtol und 0,8 Proc. Natronlauge (40° Bé.) vom Gewicht der Waare, spült und trocknet. Die Nüance wird durch die Nachbehandlung wenig verändert, die Waschechtheit jedoch bedeutend verbessert. Kupfer beeinflusst die Nüance etwas, Zinn nicht.

Stockhausen & Traiser empfehlen ihre Monopolseife; dieselbe gehört zur Sulfofettsäurengruppe, löst sich in warmem Wasser vollständig klar und besitzt die Fähigkeit, die Entstehung von Kalkseifen zu verhindern bez. bereits entstandene Kalkseifen u. dgl. bis zu gewissen Grenzen in Lösung zu bringen. — In der Baumwollfärberei kann man die Monopolseife zum Benetzen der Baumwolle als Ersatz für das bisher übliche Auskochen anwenden; man geht zu diesem Zweck mit der Waare in ein heisses Bad mit 2 bis 5 g Seife für je 1 *l* Wasser und zieht etwa 5 bis 10 Minuten um bez. lässt durchlaufen. Beim Färben selbst ziehen die Farbstoffe bei Zugabe von Monopolseife in wesentlich tieferer Nüance aus. — Beim Färben von Beizenfarbstoffen soll die Seife als Ersatz für Türkischrothöl als Ansatz zu den Färbebädern gute Dienste leisten. Die Farbstoffe werden besser ausgezogen, die Waare wird vollständig gleichmässig und durch und durch angefärbt und ist vollständig geruchlos. — Türkischroth mit schwefelsaurer Thonerde: Für 300 k Baumwolle 30 bis 35 k Monopolseife kochend lösen, die Lösung mit einer Lösung von 1,5 k zinnsaurem Natron versetzen und die Mischung in die Flotte bei einer Temperatur von 30 bis 40° geben. Nun zieht man die Baumwolle zweimal durch, schleudert scharf ab und trocknet bei etwa 65°. Die ablaufende Schleuderbrühe

wird aufgehoben und zum sogenannten „Krappziehen" verwendet. Zum Beizen legt man die Baumwolle in ein Bad von schwefelsaurer Thonerde 6° Bé. durch 2mal 24 Stunden, schleudert scharf ab und wäscht gut. — Die gefärbte Baumwolle wird scharf geschleudert und durch die alte Schleuderbrühe einmal gezogen, nochmals geschleudert, bei etwa 65° getrocknet, in Schleifen gezogen und während etwa $1^1/_2$ Stunden bei 1 Atm. gedämpft. Hierauf wird die Waare mit 2 k Soda und 3 k Monopolseife während $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei 1 Atm. Druck im Kessel geschönt. — Türkischroth mit essigsaurer Thonerde. Oelzug wie oben. Zum Beizen wird die Baumwolle durch ein Bad von essigsaurer Thonerde $8^1/_2$° Bé. zweimal gezogen, scharf geschleudert, die Schleuderbrühe aufgefangen, zur nächsten Partie verwendet und bei etwa 65° getrocknet. Die Waare wird dann bei 45 bis 50° in mit einem 20 bis 25 k Kreide versetzten Bad genetzt; hierauf gut waschen und färben, dämpfen und schönen wie bei Nr. 1.

Sonstige Verfahren. Die Constiution der Farbstoffe und ihr Färbevermögen besprachen A. Binz und G. Schröter (Färbz. 1903, 21). Die grosse Mannigfaltigkeit der Färbeoperationen, die Mannigfaltigkeit ferner der organischen Farbstoffe in molecularem Aufbau und chemischem Verhalten rechtfertigen den Satz: Das Färben ist kein einheitlicher Vorgang. Thatsächlich kann man die Fixation der Farbstoffe auf Gespinnstfasern aus den verschiedensten Ursachen herleiten. Absorption durch Oberflächenwirkung, die Bildung fester Lösungen, chemische Bindung durch Entstehen von Lacken oder Salzen, alle diese Factoren kommen in Betracht und alle haben sich bis zu einem gewissen Grade experimentell bestätigen lassen. So entstand ein Gesammtbild, das nichts weniger als einheitlich ist. Einheitlich dagegen ist ein rein structurchemisches Princip, das die organischen Farbstoffe als solche, abgesehen von ihrer Verwendung, kennzeichnet. Alle gehören sie der aromatischen Reihe an und alle stehen in mehr oder weniger enger Beziehung zu einer der reactionsfähigsten Gruppen aromatischer Körper: den Chinonen. Versuche führen nun zu der Hypothese, dass das Färben auf Kerncondensation zwischen der Faser und den reactionsfähigen Chinonformen der Farbstoffe beruht. — Diese Annahme ist besonders für die echten Färbungen statthaft; die unechten kann man auf Salzbildung zurückführen. Dagegen ist die bisher gültige Ansicht, dass die chemische Vereinigung von Farbstoffen mit Wolle und Seide nichts anderes als Salzbildung ist, nicht mehr haltbar.

Nach neueren Versuchen derselben (Ber. deutsch. 1903, 3008) charakterisiren sich die Färbungen, welche man mit Azobenzol-Sulfosäuren und -Carbonsäuren, sowie mit meta-amidirten Azobenzolen und quaternären Ammoniumbasen der Azoreihe erzielen kann, als normale Salzbildung. Im Gegensatz dazu können die Färbungen mit den o- und p-amidirten Azobenzolen, sowie mit den meisten o- und p-Oxyazokörpern nicht oder nicht allein auf normaler Salzbildung beruhen. — Es liegt nahe, die Vereinigung der eigentlichen substantiven Farbstoffe mit der

Wolle und Seide als eine Condensation des Fasermolecüls mit dem in fast allen diesen Farbstoffen enthaltenen, desmotrop-chinoïden Kern aufzufassen. (Vgl. J. 1902, 552.)

Theorie des Färbens. G. v. Georgievics (Ber. deutsch. 1903, 3787) macht Bemerkungen zu obiger Abhandlung und findet dann (Z. Farben. 1903, 215 u. 283), dass Säurefarbstoffe, welche bloss Sulfogruppen enthalten, in Bezug auf ihr Verhalten beim Färben von Schafwolle keine principiellen Verschiedenheiten gegenüber jenen Farbstoffen zeigen, die auch noch Hydroxylgruppen enthalten. Fernere Versuche zeigen, dass eine principielle Verschiedenheit von p-Amidoazobenzol und m-m'Diamidoazobenzol beim Färben von Wolle im sauren Bade nicht besteht.

Nach einem Vortrage desselben auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie wird der Farbstoff von der Faser allmählich, in der Hitze rascher als bei gewöhnlicher Temperatur, aufgenommen; dieser Vorgang ist in verhältnissmässig kurzer Zeit, in 1 bis 2 Stunden, beendigt. Ein Theil des zum Färben angewendeten Farbstoffs bleibt immer in der Flotte, und zwar um so mehr, je geringer seine Affinität zur Faser ist und je mehr Farbstoff und Wasser im Verhältniss zur Faser angewendet wird. Je mehr eine Faser Farbstoff aufgenommen hat, desto weniger ist sie befähigt, weitere Mengen davon aufzunehmen. Damit im Zusammenhange steht eine charakteristische Eigenschaft der Fasern: Ihre Tendenz, aus verdünnten Farblösungen verhältnissmässig mehr Farbstoff als aus concentrirten Flotten aufzunehmen. Wendet man beim Färben einer Faser mehrere Farbstoffe an, so sind die schliesslich aufgenommenen Antheile jedes einzelnen derselben von der Reihenfolge, in welcher die Aufnahme erfolgte, unabhängig. — Bestimmt man bei einer Färbung, wieviel Farbstoff von der Faser aufgenommen und wieviel in der Flotte verblieben ist, und rechnet dann daraus die Mengen Farbstoff, welche in gleichen Gewichtstheilen Faser und Flotte enthalten sind, so erhält man zwei Zahlen, die von Versuch zu Versuch verschieden sind; sie sollen mit C-Flotte und C-Faser bezeichnet werden. Die mathematische Formulirung des früher erwähnten Gesetzes lautet nun $K = \frac{\sqrt[x]{\text{C-Flotte}}}{\text{C-Faser}}$, wobei die Grösse der Constanten nur von der Temperatur und von der Menge der eventuellen Zusätze beim Färben abhängig ist. — Aus der Gültigkeit des Vertheilungssatzes ergibt sich, dass der Färbeprocess als einheitlicher Vorgang aufzufassen ist, sowie dass die Färbungen keine chemischen Verbindungen von Farbstoff und Fasersubstanz sein können, denn das Stattfinden einer solchen Gesetzmässigkeit ist an die Bedingung geknüpft, dass die Substanz, die sich zwischen Flotte und Faser vertheilt, in diesen beiden Medien im gleichen chemischen Zustand enthalten sein muss. Wenn also beispielsweise ein Säurefarbstoff in der Flotte in freiem Zustand als Farbsäure enthalten ist, so muss er auch in der gefärbten Faser als freie Farbsäure enthalten sein. — Beim Studium der Pikrinsäurefärbungen hat sich ge-

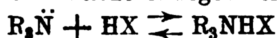
zeigt, dass die Gesetze der Lösungen auf Färbungen nicht angewendet werden dürfen. Diesen zufolge müsste nämlich die Pikrinsäure in wässeriger Lösung ein grösseres Moleculargewicht als in ihren Seidenfärbungen haben; das ist aber nicht möglich, denn es ist nachgewiesen, dass die Pikrinsäure in ihren wässerigen Lösungen die einfache Moleculargrösse besitzt. Diese Gründe sprechen gegen die Auffassung der Färbungen als feste Lösungen. Wären die Färbungen wirkliche Lösungen, dann müsste der Farbstoff die Substanz der Faser vollkommen homogen durchdringen und müsste demnach auch die Menge des aufgenommenen Farbstoffs von der physikalischen Form, in welcher ihm das zu färbende Material geboten wird, unabhängig sein. Das ist nun nicht der Fall; Wolle und mercerisirte Baumwolle in Pulverform nehmen beim Färben in der Kälte mehr Farbstoff auf als in Faserform. Dieser Umstand spricht dafür, dass die Färbungen durch eine Oberflächenwirkung zu Stande kommen, dass sie Absorptionserscheinungen sind. Eine Stütze findet diese Annahme in dem Einfluss, den die Structur der Fasermaterialien beim Färben ausübt, ein Einfluss, der wohl nur als eine Oberflächenwirkung aufgefasst werden kann. Die Structur der Gespinnstfasern bewirkt eine bessere Fixation des aufgenommenen Farbstoffs; es sind daher die Färbungen auf gefasertem Material waschechter, als jene auf gepulvertem. Gegen die Auffassung der Färbungen als feste Lösungen spricht endlich die Thatsache, dass sich Färbungen mit Wasser nicht abkochen lassen. Der Färbeprocess ist also kein umkehrbarer Vorgang. Dieser Unterschied zwischen Färbungen und Lösungen dürfte aber wohl nur durch die Structur der Gespinnstfasern bedingt sein. — Was die Färbungen im fertigen Zustande betrifft, so haben Versuche ergeben, dass die Färbungen basischer Farbstoffe überhaupt, auf Wolle, Seide und tannirter Baumwolle zum mindesten theilweise aus den Carbonaten der betreffenden Farbbasen bestehen. — Eine Untersuchung der Färbungen von Säurefarbstoffen auf Wolle und Seide ist im fertigen Zustand fast noch schwieriger als bei den basischen Farbstoffen. Es war aber doch in zwei Fällen, bei Pikrinsäure und bei Oxyazobenzol, leicht möglich zu constatiren, dass diese Farbstoffe in ihren Woll- und Seidenfärbungen im freien Zustand enthalten sind. Diese Färbungen lassen sich nämlich mit Alkohol leicht von den Fasern abziehen; es war durch Bestimmung der Schmelzpunkte und des sonstigen Verhaltens leicht zu constatiren, dass die genannten Farbstoffe in diesen Lösungen in freiem Zustand enthalten sind. Dieser Befund ist besonders für Pikrinsäure von Wichtigkeit, da man hier, in Anbetracht der Verbindungsfähigkeit dieses Farbstoffs, noch am ehesten die Bildung einer chemischen Verbindung von Faser und Farbstoff beim Färben erwarten könnte. Diese Thatsache führt zu dem Schlusse, dass man die Färbungen von Säurefarbstoffen wohl nur mehr vom Standpunkt der mechanischen Theorien des Färbens aus betrachten darf.

Färbungen von Säurefarbstoffen und Salzfarben. G. v. Georgievics (Z. Farben. 1903, 254) theilt Versuche mit, welche

seiner Ansicht nach gegen die Annahme einer chemischen Bindung zwischen Farbstoff und Faser sprechen.

Zur Theorie des Färbens. E. Knecht (Z. Farben. 1903, 310) widerlegt einen Einwurf von G. v. Georgievics.

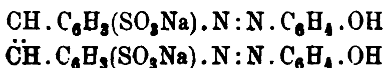
Salze des Trimethylammoniumazobenzols färben nach D. Vorländer (Z. angew. 1903, 840) Wolle und Seide in neutraler oder saurer, in heisser oder kalter wässeriger Lösung überhaupt nicht. Die freie Base (bez. Salz in Gegenwart von Alkali) wird in sehr kleiner Menge von der Faser festgehalten; der Farbstoff lässt sich durch kohlensäure- oder essigsäurehaltiges kaltes Wasser, sowie durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure leicht ablösen. Da nun bei den Ammoniakderivaten (Aminoazobenzol, Dimethylaminoazobenzol) der Färbeprocess gerade umgekehrt wie bei der Ammoniumbase durch eine geringe Menge Säure eingeleitet und durch einen grossen Säureüberschuss nicht rückläufig gemacht werden kann, so ergibt sich aus dem Vergleich, dass das charakteristische Färbevermögen der Ammoniakderivate nicht abhängt von deren basischen Eigenschaften. Die Ammoniakderivate haben vielmehr, ebenso wie ungesättigte Verbindungen im Allgemeinen für Wasserstoff, Halogene, Halogenwasserstoff, Schwefelsäure, Wasser, Alkohole, Phenole, Sauerstoff u. a., so hier im besonderen für die Carbonsäuren der Wolle und Seide ihr specifisches Additionsvermögen, welches nicht identisch ist mit den „basischen Eigenschaften“ oder mit der „Salzbildung aus Base und Säure“. Salze können auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt werden. Das Additionsvermögen der Ammoniakderivate



$$R_3\ddot{N} + HX \rightleftarrows R_3NHX$$

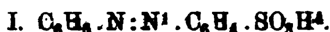
hängt ab von der Natur und Masse beider Addenden, vom Lösungsmittel, von der Temperatur, von der Löslichkeit des gebildeten Additionsproductes, bei festen Substanzen auch von Absorptionsvorgängen und anderen ähnlichen Umständen, welche mit einander zur Wirkung kommen, und welche für den Verlauf chemischer Reactionen wie für den Färbeprocess seit langem als bedeutungsvoll erkannt worden sind. — Die Färbung der Wolle (bez. Seide) durch sog. basische Farbstoffe (aromatische Ammoniakderivate) beruht demnach auf einer normalen Additionsreaction zwischen den Carboxylen der Wolle und dem Ammoniakderivat, und die Färbung durch Säurefarbstoffe muss in gleicher Weise als eine Additionsreaction zwischen Sulfoxyl, Carboxyl bez. Phenolhydroxyl des Farbstoffs und den Aminogruppen der Wolle betrachtet werden.

Beitrag zur Theorie des Färbens. Nach R. Meyer und J. Maier (Ber. deutsch. 1903, 2970) sind Chrysophenin und Diamingoldgelb ausgesprochene Baumwollfarbstoffe, deren besonderer Werth in der Unempfindlichkeit gegen alkalische Stoffe liegt. Diese wird durch die Aethylirung erreicht, denn das nicht alkylirte Brillantgelb



$$\begin{array}{l} CH.C_6H_3(SO_3Na).N:N.C_6H_4.OH \\ \ddot{C}H.C_6H_3(SO_3Na).N:N.C_6H_4.OH \end{array}$$

ist in hohem Grade alkali-empfindlich. — Bekanntlich ertheilt die Sulfogruppe an sich einem Chromogen nur geringes Färbevermögen: Azobenzolsulfosäure besitzt trotz der intensiven Färbung des Azobenzols nur geringe Verwandtschaft zur Spinnfaser. Chrysophenin und Diamingoldgelb können daher ihre kräftigen Farbstoffeigenschaften nur dem Umstande verdanken, dass sie, im Gegensatze zur Azobenzolsulfosäure, sowohl die chromophore Azogruppe als die Sulfogruppe zweimal enthalten, und ausserdem noch die doppelte Anzahl von Benzolkernen. — Es wurden einige vergleichende Ausfärbungen mit Azobenzolsulfosäure (I), Oxyazobenzolsulfosäure (II) und Aethoxyazobenzolsulfosäure (III) ausgeführt:


I. $C_6H_5 . N : N^1 . C_6H_4 . SO_3H^4$.


II. $C_6H_5 . N : N^1 . C_6H_3(SO_3H)^5 . (OH)^2$.


III. $C_6H_5 . N : N^1 . C_6H_3(SO_3H)^5 . (OC_2H_5)^2$.

Alle drei färben Wolle in saurer Lösung, aber ziemlich schwach. Erst bei 3proc. Färbung wurden einigermaassen kräftige Töne erhalten, während bei Amidoazobenzol, Echtgelb und Helianthin schon 1 Proc. vom Gewichte der Faser zur Erzeugung satter Färbungen genügt. Ein bedeutender Unterschied liess sich in den Färbungen von I, II und III nicht erkennen. Insbesondere erwies sich die Aethylirung der in der Oxyazobenzolsulfosäure enthaltenen Hydroxylgruppe nicht von merklich abschwächendem Einflusse.

Färbevorgänge bespricht E. J. Müller (Z. Farben. 1903, 344). Gegen eine chemische Verbindung von Farbstoff und Faser spricht das Nüanciren bei Wolle mit einer geringen Spur Farbstoff auf kochendem Bade und das Egalkochen gewisser Farbstoffe. Ausserdem bleibt nach dem Färben die Faser immer Faser, und der Farbstoff bleibt Farbstoff. Hätte sich beim Färben ein chemischer Process vollzogen, so müsste man ein neues Ganzes bez. ein Ganzes mit neuen Eigenschaften haben. Nach den Eigenschaften der Färbungen und den gemachten Beobachtungen beruht das directe Färben auf dem Absorptionsvermögen der Fasern gegen gewisse Farbstoffe bez. Farbstofflösungen unter gewissen Bedingungen; auf der Adhäsion gewisser Farben, bez. auf Absorption und Adhäsion. Bei diesen Vorgängen spielt die Kapillarität, die Porosität, sowie die Faser selbst, erstens als Vehikel, zweitens als Contactsubstanz, eine gewisse Rolle. — Gewisse substantive Azofarbstoffe sind als Hydrate zu betrachten, nach der allgemeinen Formel, wobei M gleich Farbstoff ist: $M + nH_2O$. Die Lösungen der betreffenden sind als solche polyhydrirt, nach der allgemeinen Formel $M + nxH_2O$. Die Baumwolle absorbirt beim Färben den Farbstoff als Farbstoff $+ nH_2O$, wobei durch die Faser, welche als Contactsubstanz wirkt, xH_2O abgeschieden wird. Die Wolle und Seide hingegen absorbiren den Farbstoff als $M + xnH_2O$, diese Fasern wirken demnach als Contactsubstanz nicht auf die Verbindung $M + nxH_2O$ ein. — Als Folgerung sind die directen Färbungen, wenn solche beim trockenen Reiben nicht abschmutzen, als eine Absorption des Farbstoffs durch die Faser zu be-

trachten. Wenn dieselben nur wenig abreiben, so ist der Farbstoff, gleich dem, der absorbirt ist, theilweise adhärirt. Schmutzen sie aber beim trockenen Reiben stark ab, so ist der Farbstoff als auf der Faser bez. als in den Poren derselben abgelagert, adhärirt, zu betrachten. — Zu den indirecten Färbevorgängen gehören vor Allem diejenigen, bei welchen die Faser vorher gebeizt wird. Der Farbstoff wird bei diesen Vorgängen nicht von der Faser direct absorbirt bez. adhärirt, sondern von der darauf sich befindenden Beize, bez. von der Beize chemisch gebunden. In diese Klasse gehören auch diejenigen Färbevorgänge, bei welchen direct gefärbte Farbstoffe nachträglich entwickelt werden. Ferner sind in diese Klasse zu reihen, insofern wir diese Vorgänge als Färben bezeichnen können, die durch Imprägniren auf und in den Poren der Faser selbst erzeugten mineralischen, Azo- und Oxazinfarbstoffe; diese werden durch Adhäsion von der Faser festgehalten.

Theorie der Färbevorgänge. P. D. Zacharias (Z. Farben. 1903, 233) meint, dass das Verhalten der Faser nicht durch bestimmte Gruppen in ihrer Molecel bestimmt wird, sondern durch ihre von der Complexität ihres Baues bedingte Colloidalnatur. Die verschiedenen Fasern thierischen oder pflanzlichen Ursprungs lassen sich von einander unterscheiden durch ihre Absorptionskräfte. Bei der Absorption von gelösten Stoffen kommen diese Kräfte, welche auch für die Concentration der absorbirten Menge mitbestimmend sind, in der Absorptionsgleichgewichtsgleichung als die Colloidalconstante zum Ausdruck.

Verhalten der Faserstoffe zu Theerfarbstoffen. Nach H. Behrens (Chemzg. 1903, 1252) sind die Faserstoffe, welche für die Verfertigung von Geweben und Papier in Betracht kommen, doppelbrechend, optisch positiv. Die Polarisationsfarben gehen an Fasern von Flachs, Hanf und Ramie bis Grün zweiter Ordnung, an Wolle und Seide bis Orange erster Ordnung, am schwächsten ist die Doppelbrechung von Baumwolle und Holzzellen. Pflanzliche Fasern können durch Färben dichroitisch gemacht werden nach Verhältniss ihrer specifischen Doppelbrechung; Krystalldichroismus hat hiermit nichts zu thun. Indigo und Isatin sind in krystallisirtem Zustande stark dichroitisch, dennoch bringen sie, auf Pflanzenfasern aufgefärbt, keinen Dichroismus hervor. Schwachen Dichroismus erhält man durch Färben mit Bismarckbraun, Safranin, Methylenblau in neutraler Lösung, den stärksten mit den sog. Benzidinfarbstoffen (Congoroth, Benzoazurin u. a.) unter Zusatz von Natriumcarbonat und mit Chlorzinkjodlösung oder mit Jodlösung und Schwefelsäure. Wolle und Seide konnten durch Färben nicht dichroitisch gemacht werden. — Daraus ist zu folgern, dass die allgemein verbreitete Annahme, als ob Polychroismus durch Zusammenwirken von Doppelbrechung mit Absorption durch Farbstoffe zu Stande komme, beträchtlicher Einschränkung bedarf. Pflanzenfasern werden nur durch einzelne Farbstoffe dichroitisch gemacht, auf Wolle und Seide kommt überhaupt kein Dichroismus zum Vorschein, auch dann nicht, wenn die Intensität ihrer Doppelbrechung und Färbung erheblich stärker ist als an dichroi-

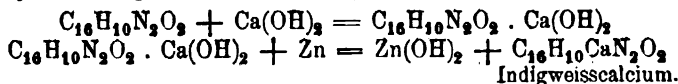
tisch gemachten Baumwollfasern. Man kann weiter folgern, dass regellose Anlagerung eines Farbstoffs an einen doppelbrechenden Körper nicht im Stande ist, Dichroismus hervorzubringen, auch dann nicht, wenn dem Farbstoff bei gesetzmässiger Anordnung seiner Molecelн (in krystallisirtem Zustande) starker Dichroismus eigen ist. In einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Benzoazurin kann Wolle lebhaft blau gefärbt werden, Flachs ebenfalls, wenngleich weniger leicht und kräftig als in alkalischem Färbebade, und nun zeigt sich an dem gefärbten Flachs starker Dichroismus, während die Wolle ebenso wenig dichroitisch geworden ist wie mit Indigo oder Methylenblau. Man gelangt also zu der Annahme regelloser Anlagerung des Farbstoffes an thierische, regelmässiger Anlagerung an pflanzliche Fasern. Die Färbung der ersteren kann alsdann auf Bildung einer festen Lösung zurückgeführt werden, oder aber, wenn man meint, an der Vorstellung chemischer Bindung der Farbstoffe auf thierischen Fasern festhalten zu müssen, so hat man sich Wolle und Seide nach Art amorpher oder gleichachsig krystallisirter Körper gebaut zu denken. Für Pflanzenfasern, die mit Benzidinfarbstoffen gefärbt sind, ist keine dieser Annahmen statthaft, hier ist man auf die Annahme eines nach bestimmten Richtungen orientirten Aufbaues der Cellulosemolecеln, nach Art ungleichachsiger Krystalle, angewiesen und weiter auf regelmässige Anheftung der Farbstoffmolecеln in solcher Weise, dass nur in bestimmten Richtungen Uebertragung der Schwingungen des polarisirten Lichtes von den Cellulosemolecеln auf die Farbstoffmolecеln stattfinden kann. Eine derartige Anheftung kann man sich vorstellen als eine symmetrische Verwachsung nach krystallographischen Gesetzen oder als chemische Bindung. Der ersteren Vorstellung steht im Wege, dass es nicht möglich gewesen ist, Benzidinfarbstoffe zum Krystallisiren zu bringen, mit der zweiten nimmt man stillschweigend an, dass das Auftreten von Dichroismus bei dem Färben als ein Kennzeichen von chemischer Bindung des Farbstoffs gelten kann. Es ist nun die Frage aufzuwerfen, ob die wenig activen ketonischen Gruppen der Cellulosemolecel (C_{12}-Formel) oder die Hydroxylgruppen an der Bindung von Farbstoffen betheiligt sind. Die Hydroxylgruppen können paarweise durch Säurereste ersetzt werden, und dabei zeigt sich, dass Ester der Cellulose durch basische Farbstoffe ebenso stark und echt gefärbt werden wie Seide und Wolle, während die Fähigkeit der Cellulosefasern, Benzidinfarbstoffe zu binden, verloren geht. Cellulosehexanitrat, nach der Vorschrift von Eder aus Flachs und aus Baumwolle bereitet, wurde durch Erwärmen in einer mit ein wenig Natriumcarbonat versetzten Lösung von Benzoazurin nicht gefärbt. Dasselbe Verhalten zeigten zwei Proben von Schiessbaumwolle und eine Probe Hexanitrat aus Strohzellstoff. Collodiumwolle (Penta- und Tetranitrat) zeigte spurenhafte Färbung ohne Dichroismus. Dinitrat, durch vorsichtiges Erwärmen von Schiessbaumwolle in verdünnter Natronlauge bis zu beginnender Braunfärbung und Lösung bereitet, wurde blassblau gefärbt und zeigte hiernach schwachen Dichroismus. Viele Fasern blieben un-

gefärbt, andere waren theilweise gefärbt; hiernach ist anzunehmen, dass Verseifung von Dinitrat stattgefunden hat. Vollständige Denitration (mit Schwefelammonium und mit Eisenvitriol und Salzsäure) führte zu Präparaten, die mit Benzoazurin eben so starke Färbung und Dichroismus annahmen wie Proben der ursprünglichen Fasern. Das Gefüge der Cellulosemoleceln ist also durch Einführung der Salpetersäurereste nicht abgeändert worden. Cellulosebenzoat wurde durch Schütteln von mercerisirtem Flachs mit Natronlauge und Benzoylchlorid dargestellt. Nach der Angabe von Cross und Bevan (Cellulose, Supplement) ist das Tetrabenzoat amorph, während bei der Bildung von Dibenzoat Form und mikroskopische Einzelheiten der Fasern erhalten bleiben. Für Färbeversuche diente ein Präparat der letzteren Art, welches die charakteristischen Knoten und die Polarisationsfarben von Flachsfasern zeigte. Durch Safranin und Malachitgrün wurde es stark gefärbt, aber nicht dichroitisch gemacht. Benzoazurin mit Zusatz von Natriumcarbonat bewirkte spurenhafte Färbung. Besonders leicht und vollständig erfolgt die Esterbildung mit Benzolsulfochlorid. Man kann es mit diesem Reagens leicht dahin bringen, dass die Färbung mit Benzoazurin ganz ausbleibt. Safranin und Methylenblau färben ausserordentlich stark, merkwürdigerweise tritt hierbei kein Dichroismus auf. Die Versuche mit Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid ergänzen die Beobachtungen an Cellulosenitraten in erwünschter Weise. Sie führen mit grosser Wahrscheinlichkeit zu dem Schlusse, dass bei der Bindung von Farbstoffen Hydroxylgruppen der Cellulose in Betracht kommen. Ob es stets dieselben sind, muss dahingestellt bleiben; für das Färben mit Benzidinfarbstoffen kann als festgestellt gelten, dass dabei die beiden Hydroxylgruppen betheiligt sind, welche bei Esterbildung zuerst angegriffen werden. Hiermit soll nicht gesagt sein, dass das Färben in jeder Beziehung der Esterbildung entspricht. Es werden auf den Fasern nicht Sulfosäuren, sondern deren Natriumsalze festgelegt, wahrscheinlich saure Salze, so dass man füglich Cellulosefasern, die mit Congoroth gefärbt sind, als das Natriumsalz einer Celluloseestersäure bezeichnen könnte.

Das Anfärben mercerisirter Baumwolle mit Indigo untersuchte W. Schaposchnikoff und W. Minajeff (Z. Farben. 1903, 257). In allen Fällen fixirt die mercerisirte Baumwolle mehr Indigo als die nicht mercerisirte. Sowohl absolute Mengen als auch relatives Uebergewicht stehen zur Natur der Küpe in gewisser Abhängigkeit: in der Zinkküpe geht das Anfärben langsamer vor sich als in der Hydrosulfitküpe. Als durchschnittliches Verhältniss der Indigomengen auf dem mercerisirten und nicht mercerisirten Gewebe kann man ungefähr 130 : 100 annehmen. Das entgegengesetzte Verhältniss ist etwa 80. — Die absoluten Vermehrungsgrössen von Indigo beim allmählichen Anfärben sind immer für die mercerisirte Faser die grösseren. Die relative Differenz zwischen der mercerisirten und der nicht mercerisirten Faser wächst mit der Zahl der Einsenkungen. Folglich färbt sich die

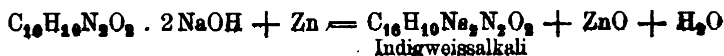
mercerisirte Baumwolle nicht nur bedeutend schneller als die nicht mercerisirte an, es wird vielmehr auch der Unterschied zwischen den beiden mit jedem Eintauchen immer grösser. — In Beziehung auf die Farbe, welche nach dem ersten Eintauchen erscheint, färbt sich die nicht mercerisirte Baumwolle mit jedem folgenden Eintauchen dunkler, als die mercerisirte. Beim ersten Eintauchen fixirt das mercerisirte Gewebe anderthalb mal mehr Indigo als das nicht mercerisirte. Beim Vergleichen der gefärbten Muster tritt ein bedeutender Unterschied hervor: Während das mercerisirte Gewebe eine klare tiefblaue Nüance hat, erscheint das nicht mercerisirte trüb graublau. Dieser Unterschied macht das Vergleichen der Beschaffenheit und der Tiefe der Färbungen sehr schwierig, besonders bei sehr dunkeln Tönen. — Die Mercerisationsbedingungen (z. B. ob ganz oder theilweise, im gespannten oder ungespannten Zustande mercerisirt worden ist) üben im Allgemeinen auf den Verlauf der Erscheinung keinen Einfluss aus, obgleich die absoluten Werthe einige Differenzen aufweisen. Dagegen wird ein sehr bedeutender Unterschied in den Färbungen der Gewebe, welche nach zwei verschiedenen Methoden mercerisirt wurden, beobachtet. Die grösste Sattheit des Tones und den für Küpenblau eigenthümlichen Metallglanz hat unter allen Mustern der ohne Spannung mercerisirte Perkal.

Zink-Kalk-Küpe. A. Binz und A. Walter (Z. Farben. 1903, 435) vermuthen in der Zink-Kalk-Küpe die Addition von Calciumhydroxyd an Indigo und demnach folgende Reactionen:



$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + Ca(OH)_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 \,.\, Ca(OH)_2$$
$$C_{16}H_{10}N_2O_2 \,.\, Ca(OH)_2 + Zn = Zn(OH)_2 + \underset{\text{Indigweisscalcium.}}{C_{16}H_{10}CaN_2O_2}$$

Theorie der Indigoreduction. Nach A. Binz (Z. Elektr. 1903, 599 u. 804) muss die Verküpung auf Entziehung von Sauerstoff beruhen:



$$C_{16}H_{10}N_2O_2 \,.\, 2\,NaOH + Zn = \underset{\text{Indigweissalkali}}{C_{16}H_{10}Na_2N_2O_2} + ZnO + H_2O$$

nicht, wie man bisher glaubte, auf Anlagerung von Wasserstoff.

Zur Controle der Hydrosulfitküpe werden nach W. Kielbasinski (Z. Farben. 1903, 33) während des Färbens etwa 2 *l* aus der Mitte der Küpe herausgenommen, einige Tropfen Aether zugesetzt und in einen Erlenmeyer'schen Kolben hiervon 500 bis 1000 cc eingegossen. Durch diese Flüssigkeit wird mittels einer Wasserstrahlpumpe während 2 bis 3 Stunden, d. i. so lange, bis der ganze Indigo ausgefällt ist, Luft gesaugt, wobei man zum Schluss prüft, ob sich in einer Probe das Filtrat nach dem Ansäuern noch bläut. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut mit heissem destillirten Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, zuletzt wieder mit Wasser gründlich ausgewaschen, hierauf getrocknet und gewogen. Da der Niederschlag ausser Indigo noch Baumwolle und andere Beimengungen enthält, so wird der Indigo nicht mit Kaliumpermanganat, sondern mit Hydrosulfit

bestimmt. — 1000 cc einer hellen Küpe gaben 1,472 g Niederschlag, der 0,84198 g Indigotin enthielt.

Die Verwendung von künstlichem Indigo bespricht W. Zänker (Färbz. 1903, 369). In der Baumwollfärberei waren früher das Neublau, Paraphenylenblau, Indoïn u. s. w. die Hauptconcurrenten des Indigos. Sie haben dem Indigo noch nicht so scharf zuzusetzen vermocht, wie dies jetzt durch die sog. Schwefelblaus geschieht. Einige der Immedialblaus, Katigenindigoblau u. s. w. zeigen bei einfacher Färbeweise eine ganz hervorragende Echtheit und man kann nicht behaupten, dass diese vom Indigo noch bedeutend übertroffen wird. Es steht im Gegentheil bekanntlich in der Reibechtheit bedeutend hinter diesen Farbstoffen zurück. Alle Vorschläge, diesen Nachtheil der Küpenfärbungen zu beheben, z. B. durch Nachbehandlung mit essigsaurer Thonerde, Leim, Dextrin, Traubenzucker, haben nur recht mässigen Erfolg gehabt. Alizarinblau kommt als Concurrent des Indigoblaus in der Baumwollfärberei wohl nirgends mehr ernstlich in Betracht. — Bei der Wollenechtfärberei ist das Alizarinblau, wozu in letzter Zeit noch andere mehr reinblaue Farbstoffe gekommen sind, ein alter Concurrent des Indigos. Alizarinreinblau, Alizarinsaphirol u. s. w. lassen, namentlich wenn es sich um etwas vollere, satte Töne handelt, nicht viel zu wünschen übrig. Auch als Bestandtheil von echten Modefarben werden diese Farbstoffe viel gebraucht. Für hellere und ganz helle Blaunüancen, sowie als Untergrund für ganz echte Modefarben werden die Alizarinfarbstoffe sehr wenig verwendet. Die schon lange bekannte Thatsache, dass helle Indigoküpenfärbungen ganz wesentlich echter sind als die entsprechenden Alizarinfärbungen, hat in den Wollfärbereien allmählich eine viel weitgehendere Berücksichtigung erfahren. Es werden diese Blaufärbungen heute fast nur noch mit Indigo hergestellt. — Am besten und egalsten lassen sich diese hellen Färbungen auf der Hydrosulfitküpe erzielen, und man findet daher heute deren Anwendung für diesen speciellen Zweck recht häufig. — Es wird dann die Verwendung von Indigo besprochen. Von den Höchster Farbwerken werden ausser dem wirklichen synthetischen Indigo R und 2R in den Handel gebracht. Diese beiden Producte zeichnen sich durch eine überraschend schöne und lebhafte Färbung aus. Der Farbton ist ein reines rothstichiges Blau von einer dem gewöhnlichen Indigoblau etwa gleichen Echtheit. Könnte man ein solches in der gewöhnlichen Weise auf der Küpe erhalten, so wäre dies allerdings ein sehr grosser Fortschritt. Leider lässt sich Bromindigo praktisch nicht so ohne Weiteres auf der Küpe färben. Indigo R sowie Indigo 2R sind so schwer reducirbar, dass z. B. in der Zink-Kalk-Küpe, wie auch auf der Eisenvitriolküpe die Reduction fast nicht gelingt. Das Verwendungsgebiet der Bromindigos ist daher gering.

Reducirte Indigolösung für Färbereien und Druck. Nach K. Kurz (Franz. P. 323 035) werden 100 g 98proc. Indigo in 2 *l* heissen Wassers eingerührt und 145 g ungelöschter Kalk in 1 *l* Wasser

hinzugegeben. Man stellt mit Wasser auf 8 *l* ein, erwärmt auf 60 bis 80° und gibt allmählich unter Umrühren 80 g Zinkstaub, mit 250 cc Wasser angerührt, hinzu. Dann erwärmt man noch 1 bis 2 Stunden und lässt die Reduction bis zum nächsten Tage gehen. Nunmehr wird, möglichst bei Luftabschluss, die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand durch Decantiren mit kaltem Wasser 2- bis 3mal gewaschen und die Waschwässer mit dem ersten Abguss vereinigt. Zu dieser Flüssigkeit gibt man unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 100 g Tannin und 300 g Wasser, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Die Wirkung des Tannins erstreckt sich ausschliesslich auf den Indigo; alle etwaigen Verunreinigungen werden vom Endproduct geschieden, die unlöslichen bei der Reduction, die löslichen beim Fällen mit Tannin. — Das so gewonnene Product lässt sich direct, ohne Beize fixiren. Ein kurzes Dämpfen oxydirt es wieder auf der Faser. — Bei directem Aufdruck einer Paste aus gleichen Theilen Verdickung und obigen Productes mit folgendem Trocknen, einstündigem Dämpfen, Brechweinsteinpassage, Spülen und Seifen, nochmaligem Spülen und Trocknen wird ein schönes, sehr licht- und luftechtes Dunkelblau erhalten. Das Product eignet sich auch zum Ueberdrucken von Reserven; sein Anwendungsgebiet ist das gleiche wie das von Indigo, Indigosalz, Indophor u. s. w. (Z. Farben. 1903, 162.)

Indigodruck. Nach J. Ribbert (Franz. P. 327 763) imprägnirt man den Stoff wie gewöhnlich mit Glykose oder Traubenzucker und trocknet; nunmehr druckt man folgende Reserve auf: 24 k Grünspanpaste (1:1), 12 k Kupfervitriol, 10 *l* Wasser, 16 k Kaolin, 46 k Bleisulfat, 14 k gebrannte Stärke, 32 k Bleinitrat, 20 k Bleizucker, 40 k Gummilösung (1:1), 5 k Kupfernitrat und 2 k Alaun. — Für die Weissreserve verwendet man: 12 k Grünspanpaste (1:1), 8 k Kupfervitriol, 2 k Zinksulfat, 2 k essigsaures Kupfer, 1 *l* Essigsäure, 5 *l* Wasser, 16 k Chinaclay, 5 k gebrannte Stärke, 20 k Gummilösung (1:1) und 3 k Kupfernitrat. — Es können auch Mangan-, Nickelsalze u. s. w. zur Anwendung kommen. Nach dem Trocknen wird die Indigofarbe aufgedruckt: 1 k Maisstärke, 2 k Britisch-Gummi, 2,5 k Wasser, 18,5 k Natronlauge von 37° Bé. und 12 k Indigopaste.

Indigopaste:

87 k Indigopaste (20 Proc.),
68 „ Natronlauge von 37° Bé.,
58 „ Aetznatron, fest, und
37 „ Wasser.

Das Dämpfen der Waare nach dem Trocknen dauert 20 bis 30 Secunden; sie wird dann mit Wasser und Säure gewaschen, bis das Muster scharf hervortritt. — Von besonderem Werth erscheint der Umstand, dass die Reserve auch nach dem Dämpfen so fest am Gewebe haftet, dass das letztere zum Schluss noch in der Küpe gefärbt werden kann. Die Waare wird nach dem Dämpfen, ohne zu waschen, nach der Continueküpe geleitet, wo sie so lange behandelt wird, bis die Linksseite

die erforderliche Blaunüance angenommen hat. Natürlich ist damit auch die Rechtsseite entsprechend dunkler geworden. — G. Tagliani (Z. Farben. 1903, 400 u. 413) bestreitet die Neuheit des Verfahrens.

Wirkung der Oxalsäure beim Aetzen des Indigos. Nach W. P. Jorissen (Z. Farben. 1903, 157) wird für je 1 Mol. Indigotin 1/2 Mol. Oxalsäure verbraucht. — G. v. Georgievics (Z. Farben. 1903, 199) findet, dass die Oxalsäure den Oxydationsprocess im Verhältniss zur Menge, in der man sie anwendet, beschleunigt, dass also doppelte Mengen von Oxalsäure auch eine doppelt so grosse Beschleunigung hervorrufen und dass diese Wirkung auch noch bei riesigen Ueberschüssen von Oxalsäure eintritt und ihr Ende erst mit der Sättigung der betreffenden Reactionsflüssigkeit mit Oxalsäure findet!

Die Rolle der Oxalsäure beim Aetzen von Indigoblau bespricht M. Prud'homme (Bull. Mulh. 1903, 128). Die Geschwindigkeit der Oxydation von Indigo durch Chromsäure wird beschleunigt durch Gegenwart von anderen Säuren, wie Oxalsäure, Schwefelsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure. Diese Beschleunigung hat grosses, praktisches Interesse, weil das Gewebe aus verschiedenen Gründen nur kurze Zeit im Säurebade verbleiben darf, und wird verursacht durch Bildung unbeständiger Verbindungen zwischen 1 Mol. Chromsäure und 1 Mol. der ein- oder zweibasischen Säure. In den Gemischen entsprechender Mengen Chromsäure und Oxalsäure oder Schwefelsäure ist die erstere durch Wasserstoffsuperoxyd und Aether nicht nachweisbar, befindet sich daher nicht in freiem Zustande. — Zu gleicher Zeit wie die Geschwindigkeit wird auch die Energie der Oxydation erhöht, und zwar durch das sich bildende Ozon. — Schwefelsäure, die kein Reductionsmittel ist, wirkt in gleicher Weise wie Oxalsäure. Die Rolle dieser letzteren ist daher nicht auf ihre reducirende Eigenschaft zurückzuführen. Die Zerstörung der Oxalsäure ist nur eine secundäre Erscheinung (vgl. Z. Farben. 1903, 407).

Azofarbenreserven unter Dampfindigo. E. Colli (Bull. Mulh. 1903, 210) versuchte das Verfahren von J. Brandt; z. B.:

Foulardiren des Gewebes mit:
17,7 g Acetessigsäureanilid,
30 „ Natronlauge 22° Bé.,
20 „ Paraseife PN neutral,
Wasser
200 cc
300 g Glykose,
500 cc Wasser.

Beide Lösungen werden kalt gemischt und auf 1 *l* gebracht. Man kann auch 19,4 g Methylphenylpyrazolon anwenden.

Drucken des Gewebes mit:
30 g β-Naphtol,
380 „ warmes Wasser,
60 „ Natronlauge 22° Bé.,
500 „ Traganthschleim (60:1000),
30 „ Paraseife PN.

Ueberdrucken mit:
Azophororange MN,
Azophorrosa A,
α-Diazonaphtalin (wie oben).
Pflatschen mit Indigonatronlauge und Dämpfen 15 bis 30 Secunden.

Reserviren von Indigodampfdruck. Nach G. Tagliani (Z. Farben. 1903, 333) kann man weisse Dessins unter Indigofond erhalten durch Aufdrucken verdickter Kupfer- und Zinksalzverbindungen oder auch von Bleisalzen allein; gelbe Dessins durch Bleisalze mit Kupfersalzen, oder auch durch Kupfersalze und eine Farbstofflösung, die sowohl gegen Alkali, wie Säure (Schwefelsäure) widerstandsfähig ist, wie z. B. Diphenylchrysoin 3 G conc. (Geigy); orange Dessins durch Bleisalze mit Kupfersalzen oder auch durch Bleisalze allein. — Die verdickten Salze werden auf Glykosewaare aufgetragen und mit alkalischem Indigo überpflatscht. Man dämpft rasch, wäscht und zieht durch warme Schwefelsäure, wäscht und orangirt, wenn nöthig. — Die Pappreserven haften sehr fest auf dem Gewebe und verhärten sich, indem die verdickte Salzschicht wie eine krystallinische Masse trocknet und von der stark alkalischen Verdickung nicht durchdrungen werden kann; es erfolgt nur eine partielle Neutralisirung der sich berührenden Schichten (Reserve- und Indigoschicht), indem jedoch die unteren Schichten der Reserve, und es ist dies der grösste Theil, unzersetzt bleiben. Ein starkes Trocknen oder Dämpfen im Mather-Platt wirkt günstig auf die Verhärtung der Pappverdickung. — So erklärt sich die mechanische Wirkung und die neutralisirende Reaction der Metallsalze gegenüber der stark alkalischen Druckfarbe. — Besonders gute Resultate ergaben folgende Mischungen:

1000	Gummilösung	Gelb brillant.
300	Bleinitrat	
100	Ferricyankali	
900	Gummilösung	Gelb brillant.
200	Bleinitrat	
100	Kupfernitrat	
100	Gummilösung	
100	Ferricyankali	
1000	Gummilösung	Weiss sehr klar.
300	Kupferchlorid	
100	Ferricyankali	
1100	Gummilösung	Weiss brillant.
300	Ferricyankali	

Alle Muster wurden auf mit Glykose präparirter Waare ausgeführt; die Reserve aufgedruckt, Indigo nach Schlieper-Baum übergedruckt, gedämpft, gewaschen, gesäuert (Schwefelsäure 5° Bé. bei 40°).

Einbadfärbungen mit Schwefelfarbstoffen. G. Arndt (Z. Farben. 1903, 383) bespricht das Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken, nach welchen die Schwefelfarbstoffe sich bezüglich ihres Verhaltens gegenüber der pflanzlichen und thierischen Faser bei

Gegenwart von Caseïn eintheilen lassen: 1. in solche, welche die vegetabilische, sowie die animalische Faser gleich oder ziemlich gleich tief anfärben; 2. in solche, welche die vegetabilischen Fasern intensiv, die animalischen aber wenig oder gar nicht anfärben; 3. in solche, welche in hellen Tönen die animalische Faser stärker als die vegetabilische anfärben. — Vereinigt man zwei Schwefelfarbstoffe, von denen der eine mehr auf die Baumwolle und der andere mehr auf die Seide zieht, so kann man ein Gewebe, welches aus Baumwolle mit Seideneffecten besteht, leicht einbadig in zwei verschiedenen Farben ausfärben. Besonders eignet sich hierzu vorher mercerisirte Waare. Die Mengenverhältnisse müssen dabei so gewählt werden, dass von demjenigen Schwefelfarbstoff, welcher die Seide anfärben soll, nicht mehr genommen wird, als nöthig ist, um die vorhandene Seide dunkel anzufärben. Wird weniger von diesem Farbstoff genommen, so fällt der Ton der Seide entsprechend heller aus; verwendet man aber mehr Farbstoff, so zieht ein Theil davon auf die Baumwolle, wodurch die Effecte etwas weniger scharf hervortreten. — Es wird z. B. Baumwolle mit Katigenschwarz SWR extra und die Seide mit Katigenindigo B extra gedeckt.

2	g	Katigenschwarz SWR extra	im Liter Flotte, auf dem Jigger gefärbt.
0,5	„	Katigenindigo B extra	
5	„	Schwefelnatrium kryst.	
3	„	Soda calc.	
10	„	Glaubersalz calc.	
10	„	Caseïn	

Herstellung mehrfarbiger Muster auf Futterstoffen und Halbseide. M. Böhler (Färbz. 1903, 108) empfiehlt das Verfahren von Casella, nach welchem durch den Zusatz von Leim oder Gelatine zu den Farbebädern einzelner Immedialfarben ein Anfärben der Seide vermieden wird. Man bereitet die Färbebäder wie im Allgemeinen üblich unter Zusatz von Soda, Schwefelnatrium und Kochsalz und gibt denselben etwa die doppelte Menge Leim vom Gewicht des Schwefelnatriums zu; in 1 *l* Flotte sollen jedoch mindestens 20 g Leim enthalten sein. Die geeignetsten Farbstoffe sind Immedialschwarz NG, NF, NR, NN conc. und NL conc. Als Färbegefäss eignet sich am besten ein Jigger mit Quetschwalzen; man färbt bei 30 bis 40° $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde, presst die Waare gut ab und spült; dem ersten (kalten) Spülbad ist etwas Soda zuzugeben. — Das Ansatzbad im Jigger wird besetzt mit:

10	bis	15	g	Immedialschwarz NF,
10	„	15	„	Schwefelnatrium,
20	„	30	„	Leim,
		5	„	Soda,
		20	„	Glaubersalz,

auf 1 *l* Flotte und ausserdem der Verbrauchsmenge von etwa

7	bis	8	Proc.	Immedialschwarz	vom Gewicht der zu färbenden Waare.
7	„	8	„	Schwefelnatrium	
14	„	16	„	Leim	

Ausser Schwarz-Weiss lassen sich nach dieser Methode mit Immedialfarben auch verschiedene Couleuren neben weissen Effectstreifen herstellen; man erhält Dunkelblau-Weiss mit Immedialdirectblau B, Modefarben Braun-Weiss mit Immedialbraun B, G oder Immedialdunkelbraun A, Olive-Weiss mit Immedialolive B, nach Bedarf mit Immedialorange nüancirt, Grau mit Weiss wird mit Hilfe der erwähnten Immedialschwarzmarken hergestellt. — Sehr schöne Effecte sind auch mit Hilfe der Diaminfarben zu erzeugen und besonders mit denjenigen Producten, die keine oder nur geringe Affinität zur Seidenfaser besitzen; es sind dies besonders Diaminechtgelb A, Diaminorange G und D, Diaminreinblau, Diaminschwarz BH; man färbt im Jigger oder auch in der Stückkufe bei 40 bis 50°, unter Zusatz von 2 bis 3 g Soda, 3 bis 4 g Seife und 5 bis 10 g Glaubersalz auf 1 *l* Flotte. — In ähnlicher Weise wie Futterstoffe lassen sich auch die als Schirm- und Crawattenstoffe erzeugten Halbseidenwaaren in mehrfarbigen Effecten färben.

Anilinschwarz auf Wolle und Halbwolle. F. Reisz (Chemzg. 1903, 215) empfiehlt sein Verfahren (J. 1900, 475), nach welchem man die anilinschwarzbildende Wirkung von Mangansuperoxyd, welches theilweise durch Oxyde des Eisens, Kupfers u. a. ersetzt werden kann, mit derjenigen der Chlorate oder der Chromsäure in den üblichen Anilinschwarzverfahren verbindet, also anstatt des üblichen „einen" primären Sauerstoffabgebers (Anilinschwarzbildners) deren „zwei" von verschiedener Wirkungsweise, welche auf die Fasern und in die Färbebäder bez. Klotzmischungen vertheilt werden, zusammen anwendet. Dadurch wird es möglich, mit einer Vorbehandlung von nur 6 bis 7,5 Proc. $KMnO_4$ vom Wollgewichte in saurer Lösung (= $^2/_5$ — $^1/_2$ der Lauth'schen Präparation), welche für die Wollfaser noch unschädlich ist, auszureichen, und weiter ergibt sich zufolge Addition der beiden Anilinschwarzbestandtheile und der gesteigerten Oxydationswirkung, welche vielleicht auf die bei Oxydationsvorgängen mehrfach beobachtete, reactionsbefördernde „katalytische" Wirkung des auf der Faser gebildeten Mangansalzes zurückgeführt werden kann, ein (ohne oxydirende Nachbehandlung) vollständig oxydirtes Anilinschwarz von grösserer Intensität als bei den älteren Verfahren ohne Angriff der Faser oder wesentlichen Mehrverbrauch an Anilin. Auch ist das Schwarz zufolge der Mitanwendung des in das Faserinnere eindringenden Oxydationsschwarzes, entgegen reinem Manganschwarz, vollständig durchgefärbt und viel reibechter. Die Ausführung erfolgt so, dass man die Wolle, welche von der Wäsche her immer freies Alkali enthält, zunächst in einem mit 3 bis 4 Proc. Schwefelsäure 66° Bé. beschickten kalten Wasserbade einige Zeit behandelt, und dann allmählich 6 bis $7^1/_2$ Proc. $KMnO_4$ (gelöst) zusetzt, wobei bis zum Schlusse eine saure Badreaction einzuhalten ist. Die Operation geht sehr rasch und (bei unausgesetztem Umwenden) gleichmässig vor sich; das Bad erscheint nach kurzer Zeit klar und wasserhell und dann wird die in mässigem Grade oxydirte und durch das gleichzeitig gefällte, auf der Faser fest haftende Mangandioxyd mittelbraun gefärbte Wolle gut

gewaschen, geschleudert, getrocknet. Wird die so präparirte Waare in einem warmen oder kalten Bade, welches Salze des Anilins oder seiner Homologen, freie Säure, u. U. noch Kupfer- oder Eisensäure enthält, ausgefärbt, so entsteht beinahe momentan ein echtes Schwarzgrau (Schwarzcomponente I), und zwar werden dabei rechnungsgemäss 3 bis 4 Proc. Anilin oxydirt bez. verbraucht. Für sattes Anilinschwarz auf Wolle sind bekanntlich 8 bis 9 Proc. vom Stoffgewichte Anilinöl nothwendig; den dazu noch fehlenden Rest bringt man nun in geeigneter Form auf das mit Manganschwarz I versehene Fasergut, z. B. als Chloratklotzmischung, und entwickelt. Die so erhaltene Schwarzcomponente II addirt sich zu Schwarz I. — In der Praxis kann man diesen Vorgang in einer Operation bewirken, indem man z. B. den Klotzmischungen von vornherein den zur Umwandlung des Manganbisters nothwendigen Ueberschuss von Anilinsalz zusetzt, wobei das Manganschwarz schon während des Imprägnirens und nachfolgenden Trocknens entsteht. Man pflatscht oder imprägnirt z. B. das bisterpräparirte Fasergut in einer Klotzmischung aus: 80 bis 100 g Anilinsalz (Chlorhydrat, welches theilweise oder ganz durch Sulfat, Tartrat, Lactat ersetzt werden kann), 28 bis 34 g chlorsaurem Natrium, 10 bis 15 g Weinsteinsäure, 20 bis 30 g Salmiak, 30 bis 40 g Kupfersulfid als Teig (oder andere Kupfersalze bez. Sauerstoffüberträger), 15 bis 20 g Glycerin, Verdickung in 1 *l*; das Fasergut, welches bei richtiger Behandlung nach dem Trocknen mittelgrün aussieht, wird dann in bekannter Weise 14 bis 16 Stunden in der Oxydirhänge bei 36 bis 40 Psychrometergraden (oder kurze Zeit in mechanischen Oxydirapparaten) gelüftet, sodann zur vollen Entwickelung 1 bis 2 Minuten gedämpft, degummirt, heiss geseift u. s. w. Dieses kurze Dämpfen ist viel wirksamer als verlängertes Lüften, es muss aber vorsichtig ausgeführt werden (z. B. in einer Ammoniakatmosphäre), um eine Schwächung der Faser, welche bei zu langem Dämpfen eintreten kann, hintanzuhalten, obschon die freie Säure zumeist durch das Mangandioxyd abgebunden wurde und auch kein Ueberschuss an Oxydationsmittel vorhanden ist. Für weitere Partien sind die jeweils durch das Mangandioxyd der vorhergegangenen Partien entzogenen Mengen „Anilinsalz und Säure“ zu ersetzen.

Anilinschwarz auf Wolle und Halbwolle. H. Schmid (Färbz. 1903, 137) hält die Behandlung der Wolle mit Permanganat nicht für vortheilhaft. Für Wolldruck hat Anilinschwarz wenig Aussicht. Für Schwarz als Druckfarbe, oder für Uni-Färberei verfügt man über eine Auswahl anderer künstlicher Farbstoffe, einfach in der Handhabung, schön und gutfarbig und auch nicht theurer als Anilinschwarz. Ausserdem spielt Blauholz, welches das blumigste Schwarz liefert, in der Färberei von Wollgeweben immer noch eine grosse Rolle. — Reisz (das. S. 330) vertheidigt seine Angaben.

Anilinschwarz mit Buntreserven unter Eisfarben. Nach W. Clairmont (Z. Farben. 1903, 214) liefert Anilinschwarz auf Eisrothgrund ein tiefes und dem Auge sehr wohlgefälliges Schwarz, so lange man dem Umstande Rechnung trägt, das darüber oder unter dem

Schwarz lagernde Roth durch eine genügend anilinsalzreiche Druckfarbe nicht zum Durchblick kommen zu lassen. Es ist leider selbstverständlich, dass alle Versuche, Anilinschwarz auf dem mit Naphtolat präparirten Gewebe zu entwickeln, fehlschlagen mussten. Das Naphtolnatrium reagirt an und für sich schon alkalisch; zur Entwickelung eines nicht gelbstichigen Roth ist ausserdem ein gelinder Ueberschuss von Natronlauge erforderlich, um die Kuppelung auf dem Gewebe in alkalischer Lösung zu vollziehen. Das Klotzbad wird demnach immer eine ziemlich stark alkalische Reaction zeigen. Andererseits erzeugt die saure Anilinschwarzdruckfarbe auf Naphtolgrund beim Verdampfen einen hässlichen Hof um jeden Schwarzeffect, welcher sich im Diazobad nur gelb bis orange anfärbt. Diese Höfebildung lässt sich nicht vermeiden, und gerade die zwei Mittel, welche uns zu Gebote stehen, um den Uebelstand der reservirenden Wirkung des Naphtolgrundes zu beseitigen, nämlich Vermehrungen des Säure- und Chloratgehalts der Anilinschwarzdruckfarbe, begünstigen wieder die Höfebildung. Soll demnach Anilinschwarz im Naphtolartikel in Combination mit bunten oder weissen Effecten verwendet werden, so muss es vor dem Klotzen des Gewebes mit Naphtolnatrium aufgedruckt und entwickelt werden. Es ist dann nur dafür Sorge zu tragen, dass beim nachherigen Grundiren mit Naphtol und Ausfärben in Eisroth die saure Reaction der Anilinschwarzfarbe nicht schädlich wirkt. Die gleichzeitig aufgedruckten Weiss- und Buntreserven müssen die nachfolgenden Operationen des Klotzens und Ausfärbens bestehen können, ohne den Eisfarbengrund zu beschmutzen oder in ihrer Reservekraft und Lebhaftigkeit zu verlieren.

Reserve H (Oehler) ist nach F. V. Kallab (Färbz. 1903, 226) die Sulfosäure eines Benzolderivates. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und in dieser Form als Reserve unwirksam. Um daher zur Wirkung zu gelangen, muss die Säure in ein lösliches Salz verwandelt werden. In letzterem Zustande bildet sie, mit Diazokörpern zusammengebracht, Anlagerungsproducte, die zwar etwas gefärbt sind, jedoch keinen Farbstoffcharakter besitzen und, da sie in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, zu gleicher Zeit als mechanisches Schutzmittel wirken. Durch heisses Wasser oder Seifenbäder werden indessen diese Anlagerungsproducte entfernt. Um die zurückgebliebenen letzten Spuren zu entfernen, wird schliesslich gechlort. — Zur Herstellung von Reserveweiss empfiehlt sich die Anwendung des sehr leicht löslichen Ammoniaksalzes, das man durch Zusatz von Ammoniak zu der mit Wasser angeteigten Reserve H vor der Herstellung der Druckpaste selbst darstellt. Bei Buntreserven kann jedoch die freie Säure angewendet werden, weil beim Dämpfen der Waare theilweise ein Lösen der Reserve in der Verdickung und andererseits aus dem zum Präpariren verwendeten Naphtolnatrium durch Wechselwirkung das Natriumsalz der Reserve H neben freiem Naphtol entsteht. — Die leichte Fällbarkeit der als Reserve dienenden Säure aus ihren Salzen wie auch die Zersetzlichkeit des Anlagerungsproductes durch Säuren machen es nothwendig, speciell bei

Weiss, die Anwendung saurer Stärkeverdickungen, ebenso die Nachbehandlung in sauren Bädern, streng zu vermeiden. Z. B. für auf der Faser entwickelte unlösliche Azofarben: Beta-Naphtolcombinationen folgender (diazotirter) Basen: Anilin, p-Toluidin, m- und p-Nitranilin, Nitro-p-toluidin, alpha- und beta-Naphtylamin, Amidoazobenzol, o- und m-Amidoazotoluol, Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diphenetidin, p-Nitro-o-anisidin u. s. w.

Reserveweiss.

Die Waare wird in üblicher Weise mit folgender Beta-Naphtollösung grundirt:

1000 g zerkleinertes Beta-Naphtol werden übergossen mit
1400 „ Natronlauge = 1100 cc von 28 Proc. = 34° Bé. und
5500 cc heissem Wasser. Man rührt bis zur vollständigen Lösung und trägt unter stetem Umrühren
1000 g Türkischrothöl ein.

Schliesslich füllt man auf durch Zusatz von kaltem Wasser auf 50 *l*. Durch Anwendung von Naphtol R erzielt man ein blaueres Roth. Die getrocknete Waare wird bedruckt mit folgender

Weiss-Reserve.

150 g Reserve H, K. Oehler, anteigen mit
221 cc Wasser; dann zufügen
75 „ Ammoniak von 23 bis 24 Proc. und
4 g Rhodanammonium. Diese Lösung einrühren in
550 „ Verdickung.
1000.

Verdickung.

1200 g Weizenstärke,
600 „ gebrannte Stärke,
2000 „ Traganth 75: 1000,
6200 cc Wasser.
10000.

Mit der betreffenden Diazolösung im Vollbade oder auf dem Foulard entwickeln, nach dem üblichen Luftlauf gut in Wasser spülen, eine Warmwasser-Passage (60°) geben, spülen, chloren, spülen und trocknen.

Es ist zu bemerken, dass ein Chloren zur Erzielung eines guten und haltbaren Weiss unerlässlich ist. Man benutzt dazu ein Chlorkalkbad von $^1/_2$ bis 1° Bé. In Folge der grossen Beständigkeit der Reserve H kann man eine haltbare Reservepaste in grösseren Mengen zu jederzeitigem Gebrauche herstellen; diese sog. Stammreserve muss vor der Verwendung als Weissreserve mit Ammoniak (für 100 g Reserve H 50 cc Ammoniak von 23 bis 24 Proc.) neutralisirt und durch Wasserzusatz verdünnt werden. Die Stammreserve wird hergestellt wie folgt:

Stammreserve.

6750 g Reserve H, K. Oehler, anrühren mit
6750 „ Wasser zu einem gleichmässigen Brei; in diesen einrühren
25000 „ Verdickung.

Verdickung.

3000 g Weizenstärke,
1500 „ dunkelgebrannte Stärke,
5000 „ Traganth 75:1000,
15500 „ Wasser.

Buntreserven.

Die Stücke werden mit nachfolgender Lösung geklotzt:

30 g Beta-Naphtol,
20 „ Türkischrothöl,
50 „ Natronlauge 34° Bé.,
200 cc Antimonlösung

mit Wasser auf 1 *l* stellen.

Antimonlösung.

40 g Brechweinstein,
100 „ Glycerin,
50 „ Natronlauge 34° Bé.

mit Wasser auf 1 *l* stellen. Die geklotzte Waare wird getrocknet und dann mit der farbigen Reserve bedruckt:

	Gelb	Grün	Blau
Stammreserve	100 Th.	100 Th.	100 Th.
Ammoniak	8 „	8 „	8 „
Kanariengelb	3 „	— „	— „
Methylenblau	— „	— „	5 „
Brillantgrün	— „	3 „	— „
Essigsäure 7½° Bé.	5 „	5 „	5 „
Wasser	22 „	22 „	42 „
Tannin	6 „	6 „	10 „
Wasser	6 „	6 „	10 „
Türkischrothöl	— „	— „	20 „
	150 Th.	150 Th.	200 Th.

Für auf der Faser diazotirte und hierauf mit Aminen oder Phenolen gekuppelte Farbstoffe grundirt man z. B. mit Azomauve R (Oehler), spült, trocknet, diazotirt und combinirt mit m-Toluylendiamin. Ergebniss: Marineblau auf schwarzem Boden. Selbstverständlich sind auch hier Aetzfarben wie Aetzweiss und Buntätzen mit anwendbar. — Oder man grundirt mit 7 bis 8 Proc. Primulin in üblicher Weise, spült, trocknet und bedruckt mit Weiss oder Buntreserve (letztere ist auch ohne Tanninzusatz anwendbar, da ja der Primulingrund als Beize wirkt). Nach dem Trocknen wird gepflatscht mit einer Lösung von 60 g Natriumnitrit, 70 cc Essigsäure von 7,5° Bé. und 30 cc Salzsäure von 21° Bé. für 1 *l*. Nach erfolgter Diazotirung des Primulins (5 bis 15 Secunden) wird entwickelt: a) für Roth in der Lösung von 2 g Beta-Naphtol in 5 cc Natronlauge von 34° Bé. für 1 *l*, b) für Braun in der Lösung von 2 g m-Toluylendiamin in 3 g calcinirter Soda für 1 *l*. Schliesslich wird gespült und schwach geseift. — Es lassen sich demnach reservirtes Primulingelb oder aus diesem hergestellte Mischfarben (Grün u. s. w.) unter Primulinroth oder Primulinbraun herstellen.

Zur Erzeugung der Farbstoffe auf der Faser kommen nach F. Beltzer (Rev. color. 1902, 212) in Betracht von Aminen die Nitroderivate des Anilins, Toluidins, Xylidins und Phenetidins, die Dianisidine und β-Naphtylamine, Benzidine, Tolidine, Dehydrothiotoluidine u. s. w., an Phenolen das β-Naphtol und dessen Methoxy-Derivat, sowie deren Carbonsäuren. Zur Ausführung des Verfahrens kommen von Aminen vor allem diejenigen zur Verwendung, die eine Nitrogruppe

in Meta- oder Para-Stellung zur Amidogruppe enthalten und überdies verhältnissmässig beständige Diazolösungen liefern, oder, falls sie Derivate des Diphenyls sind, eine oder beide Amidogruppen in Para-Stellung zur Diphenylbindung besitzen, auch die in Orthostellung zur Amidogruppe oxalkylirten Derivate dieser Basen sind mit Vortheil verwendbar. — Zur Erzeugung dieser unlöslichen Farbstoffe auf der Faser tränkt man die Faser mit Natriumnaphtolat, trocknet und zieht darauf durch eine Lösung der Diazoverbindung. — Oder man tränkt die Faser mit der Lösung einer Diazoverbindung, trocknet und zieht darauf durch die alkalische Lösung des Naphtolats. — Oder man behandelt die Faser mit einer Lösung, welche das Nitrosamin der Diazoverbindung gleichzeitig mit dem Alkalinaphtolat enthält, lässt trocknen und entwickelt durch Dämpfen oder im Säurebad. — Oder man tränkt die Faser mit einer Lösung, welche die Sulfite der Diazo- bez. Tetrazoverbindungen und Alkalinaphtolat enthält, trocknet im Dunkeln und entwickelt durch die Einwirkung des Lichtes. Von den Farbstoffen, die nach den beschriebenen Methoden gewonnen werden und schon in die Praxis aufgenommen worden sind, sollen folgende genannt werden: Meta-nitranilin-Gelb, Para-nitro-ortho-toluidin-Orange, Para-nitranilin-Roth, Amino-azo-benzol-Roth, β-Naphtylamin-Roth, Nitro-phenetidin-Roth und -Rosa, α-Naphtylamin-Bordeaux- und Granat, Amino-azo-toluol-Granat, Benzidin-Braun, Tolidin-Braun, Carbazol-Braun, Dianisidin-Blau, Dehydro-thiotoluidin-Rosenroth, Dehydrothi-oxylidin-Rosenroth. (Färbz. 1903, 326.)

Türkischrothfärberei. Nach H. Ritter (Chemzg. 1903, 634) ist das von Kornfeld vorgeschlagene Calciumsaccharat alkalisch genug, um das Alizarin in Lösung zu halten, und enthält zugleich die zur Erzeugung des Türkischrothes nöthige Menge Kalk. Dieser im Calciumsaccharat enthaltene Kalk fällt das Alizarin in Form von Alizarinkalk erst dann, wenn ein dritter Körper hinzutritt, der zum Alizarin eine Affinität hat, d. i. die Faser mit der in ihr gefällten fettsauren Thonerde. Ohne das Calciumsaccharat ist in der Alizarinlösung eine derartige Fällung des Alizarins mit Kalk nicht möglich. Um Türkischroth für die Apparatenfärberei nutzbar zu machen, war nebst dieser Neuerung die weitere Arbeit zu leisten, dass die zur Präparation für den türkischrothen Lack nöthige Fettsäure sowohl, als auch die Thonerde in die Faser in jener Modification eingeführt werde, welche eine vorzeitige Fällung in den zur Verwendung kommenden Bädern ausschliesst.

Für Türkischroth empfiehlt H. v. Niederhausern (Ber. industr. Mühlhausen Nov. 1902) folgenden Arbeitsgang: 1. Oelen des Gewebes. 2. Trocknen desselben bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. 3. Waschen. 4. Alaunbad bei gewöhnlicher Temperatur. 5. Waschen. 6. Alizarinbad. 7. Waschen.

Paranitranilin für Wolle. E. C. Kayser (Z. Farben. 1903, 80) empfiehlt $1^1/_2$- bis 2stündiges Kochen von 5 g Wolle und 0,5 bis 1 g Paranitranilin und 1 bis 2 g stärkster reiner Salzsäure in 500 cc Wasser unter allmählichem Zusatz von 30 g Kochsalz. Die in diesem

gesättigten Bade erzielten Töne sind nur wenig tiefer, als die in viel schwächerer Lösung erzielten; man erhält schöne Töne schon beim Kochen von 10 g Faser mit 0,5 g Paranitranilin, 1 cc Salzsäure und 5 g Glaubersalz in 500 cc. Die von der Wolle aufgenommene Farbstoffmenge erreicht in keinem Falle 2,5 Proc., man nähert sich diesem Maximum nur dann, wenn Farbstoffüberschuss vorliegt. Das Bad wird unter keinen Umständen erschöpft, und die Absorption wird auch durch grössere Zusätze von Kochsalz oder Glaubersalz nur mässig erhöht. — Bringt man 5 g gut genetzten reinen Wollflanells in ein 300 cc haltendes Bad von 0,25 g Paranitranilin, 0,5 cc Salzsäure, 0,125 g Nitrit, 0,5 g essigsaurem Natron und einer Spur Kreide, die nach vollendeter Diazotirung zugesetzt wird, so färbt sich die Wolle langsam und gleichmässig an und geht in etwa 2 Stunden von Hellgelb in ein tiefes, etwas braunes, mässig lebhaftes Orange über. Das Bad bleibt klar und wird nahezu vollständig erschöpft, wie man mittels Naphtolnatrium oder durch Eintragen weiteren Farbstoffes nachweisen kann. Es genügen also 5 Proc. zur Erzeugung einer vollen Färbung; auch aus stärkeren Bädern wird kaum mehr aufgenommen.

Diaminfarben auf Seide. Nach E. Harter (Färbz. 1903, 23 u. 250) sind an Stelle von Blauholzschwarz besonders Diamineralschwarz B, 3B und event. 6B erwähnenswerth. Sie können durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol auf eine sehr hohe Stufe von Echtheit gebracht werden. Für tiefe und dunkle Schwarznüancen, namentlich für sog. Kohlschwarz, eignet sich Diamintiefschwarz OO vortrefflich. Während bei den erwähnten Diamineralschwarzmarken beide Arten der Ausfärbung, sowohl direct als auch nachbehandelt ganz gute Resultate geben, muss man die Ausfärbungen von Diamintiefschwarz unter allen Umständen nachbehandeln, und zwar in diesem Falle mit Chromkali, und nicht mit Kupfervitriol, weil letzteres dem Schwarz einen ausgesprochenen rothen Stich verleihen würde. Die erwähnten Producte werden mit etwas Essigsäure unter Zusatz von Glaubersalz auf kochendem Bade ausgefärbt, alsdann gespült und auf einem frischen kochenden Bade der Nachbehandlung unterworfen. — Zur Herstellung von Bordeaux-Tönen bietet das bekannte Diaminechtroth F, im Bedarfsfalle in Verbindung mit Diaminbordeaux S gute Dienste, welche Marken neben sehr guter Wasserechtheit eine vorzügliche Lichtechtheit besitzen. Die Waschechtheit lässt sich übrigens noch durch Nachbehandlung mit 2 bis 3 Proc. Chromalaun oder Fluorchrom nicht unwesentlich erhöhen, so dass bei besonders hohen Anforderungen die Anwendung dieser Methode zu empfehlen ist. — Für Rosa steht dem Färber Diaminrosa, für Violett mehrere entsprechende Marken zur Verfügung, und gar für die Unmenge von gelben Tönen eine ganze Reihe der vortrefflichsten gelben und orangerothen Diaminfarben. — Grün in lebhaften Tönen erreicht man durch Mischung von Thioflavin S oder Diaminechtgelb FF mit Diamingrün, während für leere und stumpfe Töne letzterer Farbstoff allein genügt. Bei Diamingrün G lässt sich in gleicher Weise, wie für Diaminechtroth F

angegeben, die Waschechtheit durch Nachfixirung mit Chromalaun oder Fluorchrom beträchtlich erhöhen. — Für Blau hat man in den verschiedenen Typen des Diaminblaus Auswahl genug, doch ist auf die neuen Marken Diaminechtblau C und CG aufmerksam zu machen, welche die bislang bekannten Diaminblau-Marken in Lichtechtheit noch übertreffen. Dunkelblaue Nüancen lassen sich leicht durch Abdunkeln von Diaminblau oder Diaminechtblau mit Diaminogen B, Diaminschwarz BA oder Diamintiefschwarz OO erzielen. — Handelt es sich um die Herstellung besonders waschechter Töne, so arbeitet man mit Diazotirungsfarbstoffen und erhält z. B. mit Diaminogenblau BB diazotirt und entwickelt mit β-Naphtol schöne Indigotöne, die sowohl in Wasch- wie Lichtechtheit hohen Anforderungen entsprechen. Sollen röthere Blaus erzielt werden, so combinirt man Diaminogenblau mit Diaminazoblau; werden Dunkelblaus verlangt, so verwendet man Diaminschwarz BH oder RO, diazotirt und entwickelt mit Naphtylamináther A, Blauentwickler AA, und für Blauschwarz mit β-Naphtol.

Waschechte Farben auf zinnbeschwerter Seide. E. Harter (Färbz. 1903, 436) empfiehlt hierfür die Diaminfarbstoffe. Die Schwierigkeit der Alizarinfärberei auf Seide, welche namentlich bei beschwerter Seide sich fast bis zur Unmöglichkeit der Anwendung steigert, ist mit Gebrauch der Diaminfarben vollständig behoben, und es gibt fast keine Nüance, die man nicht bei richtiger Auswahl und Anwendung der Diaminfarben auf zinnbeschwerter Seide herstellen könnte. Auch echte Schwarztöne kann man mit diesen Farbstoffen auf beschwerter Seide erreichen. Eine weitere Klasse von Farbstoffen, welche in der Echtfärberei der beschwerten Seide eine Rolle spielen werden, sind die Schwefel-, und hier besonders die Immedialfarbstoffe.

Chrom-Einbadfarben. Nach W. Zimmermann (Färbz. 1903, 106) werden Anthracyl-Chrombraun G (lebhaftes Gelbbraun), Anthracyl-Chrombraun R (lebhaftes Rothbraun) und Anthracyl-Chrombraun B (dunkelbraun) unter Zusatz von 10 Proc. Glaubersalz und 5 Proc. Essigsäure gefärbt. Man kann mit der Waare ins heisse Färbebad (bei 60 bis 70°) eingehen, ohne Gefahr für die Egalität, bringt zum Kochen, setzt 1 bis 3 Proc. Schwefelsäure oder 3 bis 10 Proc. Weinsteinpräparat zu (je nach der Menge des angewandten Farbstoffs) und färbt 1 Stunde kochend. Die Flotte wird nun durch Zulassen von kaltem Wasser etwas abgeschreckt und mit 1 bis 3 Proc. Chromkali (je nach der Menge des angewandten Farbstoffs) versetzt, zum Kochen gebracht und $^3/_4$ bis 1 Stunde kochend erhalten. Durch diese Nachchromirung im stark sauren Bade wird die Färbung bedeutend dunkler.

Das Färben der Flanelle bespricht E. Helm (Färbz. 1903, 1 u. 86). Für Wollflanelle eignen sich zum Einbadverfahren: Brillantalizarincyanin, Alizarinblauschwarz, Alizarincyaningrün E und G, Säureanthracenbraun, Säurealizarinbraun, Palatinchrombraun, Anthracenchrombraun, Anthracensäurebraun, Palatinchromroth R, Alizarinroth S, Anthracenroth, Tuchroth G, Wollroth B, Diaminechtroth F, Beizengelb, Echtbeizen-

gelb, Anthracengelb u. s. w. Als Egalisirungsfarbstoffe eignen sich: Saphirol, Patentblau A und ATI, Cyanol FF, Brillantwalkgrün B, Alkaliechtgrün G, Säureviolett 6BN, Formylblau, Formylviolett, Echtsäureviolett A2R, Azocarmin B, Echtsäureeosin G (zu Lachsfarben eventuell gemischt mit Rhodamin), Tartrazin, Hydrazingelb, Chinolingelb u. a. — Mit Saphirol, das bekanntlich äusserst lichtecht ist, lassen sich sehr reine Perlblau färben. Die starken marineblauen Hemdenflanelle für Seeleute wurden früher ausschliesslich mit Indigo gefärbt und bekamen u. U. einen geringen Persio- oder Orseilleaufsatz. Jetzt werden diese Flanelle auf Chromsud mit Brillantalizarincyanin G und Anthracenblau WR, welche in geeigneter Mischung dem Indigo sehr ähnliche Töne liefern, gefärbt, und sie genügen vollkommen. — Das Flavingelb für Export-Flanelle wird mit Tartrazin nachgeahmt, weil damit die Waare weicher bleibt und ausserdem das Färben weit einfacher und wesentlich billiger ist. — Scharlach für leichte Export-Flanelle wird mit Victoria-, Brillant- und Wollscharlach gefärbt, während die feineren Flanelle des Inlandmarktes mit den besseren Ponceaux 8R u. s. w. gefärbt werden. Sehr blumige und gut lichtechte Scharlachs erhält man mit Orange II und Rhodamin oder mit Rhodamin und Brillantscharlach 6G. — Ausführlich wird das Färben der Halbwollfaser besprochen.

Zur Erzeugung schwarzer Disazofarbstoffe auf der Faser empfiehlt W. Elbers (Z. Farben. 1908, 26) besonders das Nigrophor.

Färben und Aetzen von Immedialindon. Nach A. Neuwirth (Färbz. 1903, 338) sind die Färbungen mit Immedialindon in Bezug auf Wasch-, Licht- und Reibechtheit überlegen. Zum Färben im Jigger wird z. B. folgendes Ansatzbad empfohlen:

2,5 bis 15 g	Immedialindon,	im Liter Flotte.
5 „ 30 „	Schwefelnatrium kryst.,	
2 „ 4 „	Lauge 40° Bé.,	
1 „ 2 „	Türkischrothöl,	
5 „ 20 „	Kochsalz oder Glaubersalz	

Ferner rechnet man vom Gewicht der zu färbenden Waare noch hinzu:

1½ bis 8 Proc.	Immedialindon,	
3 „ 16 „	Schwefelnatrium kryst.	

Beim Weiterfärben sind zu nehmen:

1½ bis 8 Proc.	Immedialindon,	vom Gewicht der zu färbenden Waare.
3 „ 16 „	Schwefelnatrium kryst.,	
1 „ 2 „	Natronlauge 40° Bé.,	
½ „ 1 „	Türkischrothöl	

Gefärbt wird im heissen Bade auf dem für Sulfinfarben so gut bewährten Jigger mit Quetschwalzen, und zwar empfiehlt es sich, das Färben mit 4 bis 6 Durchzügen zu beendigen. Durch das Aetzen der Immedialindon-Färbungen mit der Chloratätze, die auch bei Indigofärbungen zum Weissätzen vielfach verwendet wird, lassen sich die grünstichigen blauen Nüancen etwas schwerer und die violetten

Nüancen etwas leichter als Indigo ätzen. Als Chloratätze wird folgende benutzt:

70 g Kaolin oder Chinaclay wird mit
70 „ Wasser gut verrieben, dazu werden
175 „ chlorsaures Natron in
240 „ Wasser gelöst zugefügt; hierauf wird mit
250 „ Britishgum gekocht bei etwa 60°,
125 „ fein pulverisirte Weinsäure, nach dem vollständigen Erkalten
70 „ Ferricyanammoniumlösung 25° Bé. eingerührt.

Zur Erzeugung von Blauholzdruckschwarz auf Naphtolgrundirung empfiehlt P. Wicktoroff (Z. Farben. 1903, 312) u. a. folgende Mischung:

45 k Blauholzextract von 30° Bé.,
$18^1/_2$ „ Essigsäure von 6° Bé.,
$6^4/_5$ „ Natriumchloratlösung 1:1 und
680 g Ferricyankalium,

kocht 1 Stunde, lässt erkalten und gibt auf 4 Th. derselben 5 Th. Stärkeverdickung. Unmittelbar vor dem Drucken mischt man zu 8 k dieser Farbe 2 k Eisenvitriollösung 1:5.

Vorschläge für den Zeugdruck macht E. O. Kayser (Z. Farben. 1903, 114 u. 176).

Dreifarbendruck auf Gewebe. E. Rolffs (Z. Farben. 1903, 221) erzeugt mit Hilfe der Photographie die erforderlichen Muster auf den Walzen. Die Walze wurde mit einer lichtempfindlichen Schicht überzogen. Dann wurde von dem Bilde ein Rasterfilm hergestellt; der Film mittels einer Schicht, welche die Eigenschaft haben musste, das Licht durchzulassen und weder den Film noch die lichtempfindliche Schicht anzugreifen, auf die Walze gebracht, dann an der Sonne oder bei elektrischem Licht copirt und das Bild entwickelt. In diesem Falle benutzt man meistens den Chromfischleim, welcher die Eigenschaft hat, an den belichteten Stellen im Wasser unlöslich zu sein, während er an den nicht belichteten Stellen löslich ist; die Walze braucht also bloss in Wasser gedreht zu werden, und der Leim fällt alsdann an den nicht belichteten Stellen ab und das blanke Kupfer tritt hervor. Die Schicht lässt man alsdann trocknen und erhitzt die Walze so lange, bis der Fischleim in eine harte, emailleartige Masse übergegangen ist. Diese Masse schützt dann das darunter liegende Metall vor dem Einfluss der Aetzmittel. Die Walze wird nun geätzt, und die Zeichnung oder das Bild ist mit einmaliger Aetzung fertig. Auf diese Weise lassen sich z. B. die schönsten Photographien in einem oder in einigen Tagen herstellen, während daran früher Künstler Monate lang arbeiten mussten. — Bekanntlich besteht der Dreifarbendruck darin, dass durch Lichtfilter das aufzunehmende Bild in seine Grundfarben: Gelb, Blau, Roth, zerlegt werden kann. Es sind im Laufe der letzten Jahre manche Filter hergestellt worden, welche eine möglichst naturgetreue Reproduction des Originalbildes ermöglichen. Durch Uebereinanderdruck von Gelb und

Blau z. B. entsteht Grün und je nach der Stärke des Rasterbildes ein helleres oder dunkleres Grün; durch Uebereinanderdruck von Blau und Roth entsteht ein Violett und durch Uebereinanderdruck von Blau, Roth und Gelb in dunklen Farben entsteht ein Dunkelbraun, welches bis an Schwarz grenzt. — B. Meyer (Z. Farben. 1903, 292), — Nefgen (das. S. 415) und Mertens (das. S. 482) machen Bemerkungen dazu.

Batiktechnik bespricht F. Bran (Z. Farben. 1903, 20). Das ursprüngliche Wachsverfahren der Malayen wird durch lithographischen Druck wesentlich verbessert.

Die Prüfung von Farbstoffen auf ihre Echtheit besprach H. Lange auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie (vgl. Färbz. 1903, 269 u. 546). Für Wolle erkennt man die Reibechtheit durch Reiben des gefärbten Stoffes mit einem weissen Tuche, welches dabei nicht Farbe abnehmen darf. Regen- und Wasserechtheit müssen solche Stoffe haben, welche häufig dem Durchnässtwerden und langsamen Trocknen ausgesetzt sind, dabei dürfen die verschiedenen Farben nicht in einander laufen (bluten). Die Prüfung geschieht durch Zusammenflechten oder Uebereinandernähen verschieden ausgefärbter und ungefärbter Stoffe, gründliches Durchfeuchten und Trocknen, oder durch längeres Liegenlassen derselben in Regenwasser und darauffolgendes Trocknen. Die Farbstoffe dürfen dabei weder an Intensität wesentlich nachlassen, noch in die ungefärbten Theile übergehen. — Als Waschechtheit bezeichnet man das Verhalten der Färbung gegen die gebräuchliche Hauswäsche. Wolle wird (unter fortwährendem Bewegen) höchstens handwarm gewaschen, sofort gespült und getrocknet. Zum Bade setzt man bei der Prüfung auf je 1 *l* Badflüssigkeit 1 g Schmierseife und 3 g Soda; einfarbige Gewebe dürfen höchstens schwach bluten, mehrfarbige gar nicht. — Für Walkechtheit wird die Prüfung meist mit einer Art Handwalke ausgeführt, indem man Ausfärbungen mit weisser Baumwolle oder Seide zusammenflicht, sie 2 bis 3 Stunden in eine lauwarme Seifenlösung von 100 g Seife im Liter legt und sie tüchtig mit der Hand bearbeitet. Abänderungen treten je nach den Stoffen ein. — Für einzelne Industrien, z. B. die Hutfabrikation, muss eine saure Walke (mit verdünnter H_2SO_4) angewendet werden. — Decaturechtheit und Echtheit beim Kreppen muss nass und trocken erprobt werden durch längeres Zusammenbehandeln feuchter und trockener, gefärbter und ungefärbter Stoffe mit kochendem Wasser oder Dampf. — Säureechtheit und Carbonisirechtheit muss sich hauptsächlich beim Behandeln mit Schwefelsäure von 4 bis 6° Bé. zeigen (ev. auch gegen Al_2Cl_6 oder $MgCl_2$). Die Stoffe werden nach dem Behandeln mit Säure gespült, mit Sodalösung entsäuert, wieder gespült und bei ungefähr 110° getrocknet. Die Färbung darf nicht schwächer werden. — Für Schwefelechtheit wird die gefärbte Probe zusammen mit weisser Baumwolle, Wolle und Seide im Seifenbade genetzt, geschleudert, gespült und in geeigneten Räumen

mit SO_2 behandelt. — Bügelechtheit erkennt man, indem man die Probe in nasse Tücher einhüllt und bis zum Trocknen bügelt. — Schweissechtheit soll durch Einlegen mit ungefärbten Stoffen in Essigsäure von 2 bis 3° Bé. erfolgen, doch ist die Probe nicht sicher; besser ist ein Tragen der Probe von verschiedenen Leuten, welche leicht Schweiss absondern, während 4 bis 6 Tagen auf der Brust oder unter den Achselhöhlen. — Alkaliechtheit kommt hauptsächlich wegen des Strassenschmutzes, der gewöhnlich alkalisch reagirt, in Betracht. Man legt die Probe kurze Zeit in eine Lösung, die im Liter 20 bis 30 g Aetzkalk und 10 g Ammoniak enthält, lässt trocknen und bürstet ab; eine Farbenveränderung darf dabei nicht eintreten. Lichtechtheit: Es gibt keine absolut lichtechte Farbe; die der Witterung ausgesetzten Stoffe müssen lichtechter sein, als die nur im Hause gebrauchten; daher wird doppelt belichtet, einmal unter Glas, dann im Freien, und zwar im Vergleich mit Farbstoffen, deren Lichtechtheit man bereits kennt in hellen, mittleren und dunklen Nüancen. Die Untersuchungsdauer richtet sich nach der Echtheit. Die Belichtung soll an einem möglichst staubfreien Orte stattfinden. — An Baumwollfarben werden hinsichtlich der Echtheit beinahe die gleichen Forderungen gestellt wie an die Wollfarben, hinzu tritt hier die Bedingung der Chlorechtheit und der Echtheit gegen Wasserstoff- und Natriumsuperoxyd, während die Carbonisir- und Schwefelechtheit wegfallen. Die Prüfungen erfolgen in ähnlicher Weise wie bei Wolle in Gegenwart ungefärbter, meist andersartiger Stoffe. Buntgewebe dürfen beim Anfeuchten und folgenden Trocknen nicht bluten, Leibwäsche nicht abfärben; die Waschechtheit muss so weit gehen, dass sie eine starke Hauswäsche und selbst Kochen aushält und dabei weder an Intensität verliert, noch gleichzeitig behandelte andere Wäsche anfärbt. Die Prüfung auf Chlorechtheit geschieht durch Behandlung gemischter, d. h. aus weissen und gefärbten Fäden bestehender Baumwollgewebe in schwacher Chlorkalklösung (etwa $^1/_2$° Bé. während 2 bis 3 Stunden) und darauffolgende Säurebehandlung; zuweilen nur wird Alkaliechtheit gefordert, diese erkennt man durch Behandlung der gefärbten Baumwolle mit Natronlauge von 25 bis 30° Bé. Diese Echtheit muss sich auf die ganze Behandlung des Mercerisirens erstrecken. Auf H_2O_2- und Na_2O_2-Echtheit prüft man entsprechend dem Bleichverfahren mit diesen Körpern. — Leinen und Ramie werden in gleicher Weise wie Baumwolle geprüft. Bei Jute kommen Echtheitsprüfungen kaum in Betracht. — Die Seidenfarben müssen ausser den bereits erwähnten Anforderungen für Wolle und Baumwolle noch Seifenechtheit besitzen. Die Seifenechtheit muss so weit gehen, dass sie ein kochend heisses Bad von 15 g Marseillerseife im Liter 2 Stunden aushält; das ist nothwendig bei Halbseidenstoffen, die z. B. aus roher Grège-Kette und Baumwoll- oder Seideneinschlag hergestellt und nach dem Weben entbastet werden. Die Lichtechtheit darf auch durch etwaige Beschwerungsmittel nicht beeinträchtigt werden, und der Farbstoff darf auf diese auch nicht derartig ein-

wirken, dass die Seide durch das Belichten in der Faser geschwächt oder brüchig wird.

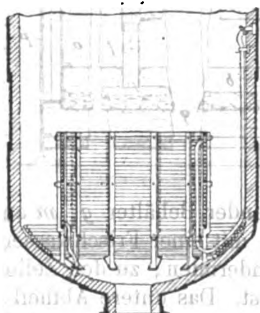
Zur Prüfung der Echtheit von Farbstoffen macht E. Grossmann (Z. Farben. 1903, 100) praktische Bemerkungen.

Papierfabrikation.

Vorrichtung zum Zerkleinern von Holz für die Zellstofffabrikation mit einer um eine wagrechte Achse rotirenden, mit Flügeln versehenen Messerscheibe. Nach H. Wigger (D. R. P. Nr. 141 052) ist die Messerscheibe mit Flügeln ausgestattet, welche das zerkleinerte Holz durch eine nach oben gerichtete Oeffnung der die Messerscheibe umgebenden Haube werfen. Eine mit solcher Einrichtung ausgestattete Maschine kann so tief in das Fundament eingebaut werden, dass die Zufuhr des zu zerkleinernden Holzes zu ebener Erde erfolgen kann.

Die Heizvorrichtung für stehende Zellstoffkocher von F. Jablonsky (D. R. P. Nr. 137 063) besteht aus einem durch Aufrollen von Heizschlangen über ein für diesen Zweck in den Kocher eingebautes Traggestell gebildeten, freistehenden Heizkörper. In Folge der freien Lagerung der Schlangen unabhängig von der Kocherwand wird eine volle Ausnutzung der Heizfläche erreicht (Fig. 70).

Fig. 70.



Zur Aufschliessung der Torffaser zwecks ihrer Verarbeitung zu Papier und Pappe wird nach A. Kalmann (D. R. P. Nr. 144 830) der gestochene natürliche Torf zunächst durch Waschen unter gleichzeitigem Schleifen vollständig gereinigt. Das so erhaltene Zwischenproduct wird dann durch fortgesetztes, jedoch immer nur kurz dauerndes Quetschen und Wiederaufquellen im Wasser vollständig zunächst auf Halbzeug und durch Wiederholung derselben Behandlung unter erhöhtem Druck zu Ganzzeug und fertigem Papierstoff verarbeitet.

Vorrichtung zur Erzeugung eines Halbstoffes aus Torf von A. Pollak (D. R. P. Nr. 142 658) besteht aus einem rotirenden Tisch, gegen welchen mechanisch angetriebene Stössel wirken.

Papierstoffholländertrog. Nach C. Eichhorn (D. R. P. Nr. 146 334) ist die Mittelwand an beiden Enden *o*, *p* (Fig. 71) gekrümmt, und die hinter dem Sattel liegende und gegen diesen laufende Krümmung *o* weicht mehr von der Mittelwandachse ab als die an der Einlaufseite befindliche, entgegengesetzt gerichtete.

Drehbares Saugtrommelfilter für die Papier-, Pappen- und Zellstofffabrikation. Nach M. Wenzel (D. R. P. Nr. 146028) umhüllt in bekannter Weise ein Filterband die an ihrem Umfange mit von einander getrennten Zellen *b* (Fig. 72) versehene Trommel. In der zwischen den Unterwasserspiegel und die Trommelzellen *b* eingeschalteten Saugleitung *l* wird ein ununterbrochen zusammenhängender Wasserfaden dadurch unterhalten, dass den Zellen *b* im Augenblick ihrer höchsten Lage Frischwasser zugeführt wird. Hierdurch wird die während des Trommelumganges unvermeidlich in die Zellen eindringende Luft wieder verdrängt und das Abreissen des Wasserfadens in der Saugleitung verhindert. Zu diesem Zweck ist ein in der Trommelmitte an die Trommel mittels Drehschiebers angedichteter, aus zwei räumlich getrennten Abtheilen bestehender Behälter *g*, *m* angeordnet, dessen oberes Abtheil *m* nach aussen mit einer Frischwasserleitung *n*, nach innen mit den an ihm vorbeiwandernden, zu den Zellen hinführenden Zweigrohrleitungen *f* verbunden ist. Das untere Abtheil *g* steht nach aussen mit der Saugrohrleitung *l*, nach innen aber ebenfalls mit dem vorbeiwandernden, zu den Zellen hinführenden Zweigrohrleitungen *f* in Verbindung.

Fig. 71.

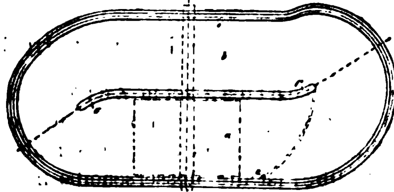
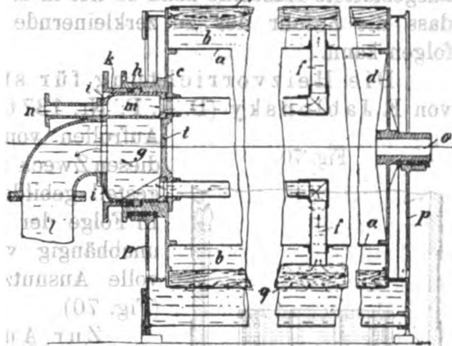


Fig. 72.



Zur Herstellung von Zellstoff empfiehlt F. A. Bühler (Chem. Ind. 1903, 138) Behandlung mit Phenolen (vgl. J. 1898, 1108). Als Kochgefässe sind nur solche aus Kupfer zu verwenden. Untersuchungen über die Rohstoffe lehrten, dass Stroh und Schilf am leichtesten aufgeschlossen wurden. Nach 5 Stunden war in der Regel die Kochung beendet; glattes schieres Nadelholz war in 6 bis 8 Stunden und harziges, dichtes Holz in 10 bis 12 Stunden gelöst. Wichtig erschien, dass auch die Aeste sich ohne Weiteres auflösen liessen. Sie ergaben einen ebenso guten Zellstoff wie der Stamm, nur war die Faser etwas kürzer. — Die Cellulose ist bei Gegenwart von Phenol gegen Temperatursteigerungen sehr unempfindlich. Während sie, in Luft oder Wasser erhitzt, bei Temperaturen von 170 bis 200° schon sich lebhaft

zersetzt; kann sie in Phenol lange Zeit bis auf 230° erhitzt werden ohne zu leiden. Eine Temperatur von 210° bringt auch bei tagelanger Erhitzung gar keine Wirkung hervor. Nur bei gleichzeitiger Anwendung starken Ueberdruckes und sehr langer Kochdauer (60 Stunden und darüber) geht auch sie in Lösung. — Druck befördert im Allgemeinen die Wirkung der Phenole, wenn sie flüssig verwendet werden; lässt man nur Phenoldämpfe wirken, ist ein Ueberdruck von 2 Atm. nöthig. — Bei der Herstellung von Cellulose im Kleinen wendet man 1 Th. Holz auf 8 Th. Phenol bez. phenolhaltiges Theeröl an; die Verhältnisse im Grossen sind dann 1 : 4. Bei der Kochung entsteht ein Verlust an Kochflüssigkeit. Dieser betrifft indessen nur die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe. Dieser Umstand scheint für eine physikalische Lösung der Ligninsubstanzen zu sprechen. Nach beendeter Kochung ist die erhaltene Cellulose mit dem ligninhaltigen Oele getränkt. Dieses muss entfernt werden. Der grösste Theil lässt sich mechanisch abpressen; bei einem Druck von 25 bis 30 Atm. beträgt der Oelgehalt noch 25 bis 30 Proc. Dieser Rest wird durch ein geeignetes Lösungsmittel extrahirt, wobei zu beachten ist, dass dasselbe die Ligninsubstanzen nicht wieder ausfällen darf. — Von der richtigen Führung der Extraction hängt der Farbenton der Cellulose ab; bei Verwendung von phenolhaltigen Theerölen, wie man sie als Handelswaare erhält, und Benzol als Extractionsflüssigkeit, ist die erhaltene Cellulose hellbraun. Gewisse Bestandtheile der Oele (vielleicht Pyrogallol) wirken wie Beizen auf die Faser. Es ist indessen gelungen, bei richtiger Führung der Extraction ein hellgelbes, sehr leicht bleichbares Product zu erzielen. Anwendung von Ueberdruck begünstigt die Wirkung des Lösungsmittels sehr. — Die Ausbeute an Zellstoff beträgt 50 Proc. des Holzgewichts (auf absolut trockenes Material bezogen). Es ist dies nahezu der theoretische Gehalt der Cellulose. — Das mit Lignin angereicherte Oel wird von ersterem durch Destillation getrennt. Als Rückstand bleibt ein Gemisch von Lignin und zersetzten Kohlenwasserstoffen in Form von Pech zurück. Dasselbe hat einen hohen Heizwerth und kann als Brennmaterial dienen; seine Menge ist bedeutend genug, dass der Verbrauch einer Fabrik gedeckt werden könnte. — Mit Wasser kommt der Zellstoff erst dann in Berührung, wenn er völlig rein ist. Schädliche Abwässer können demgemäss nicht entstehen. — Bei der Anwendung von Phenol in flüssiger Form ist ein Ueberdruck nicht nöthig. Kleinere Versuche können also ohne Weiteres in Glasgefässen unternommen werden. Hierbei sind nur die bei der Behandlung brennbarer Flüssigkeiten nöthigen Vorsichtsmaassregeln erforderlich. Grössere Quantitäten verlangen die Anwendung von kupfernen Apparaten. — Zu Anfang der Kochung gehen Wasserdämpfe mit leichten Oelen, eventuell mit Essigsäure vermischt, über, wenn das Oel solche enthielt. Dieser Vorlauf wird entfernt. Alsdann führt man die Kochung so, dass die Temperatur bei kleinen Gefässen sich constant auf 205 bis 210° hält. — Wendet man Apparate von 1 cbm und mehr an, kann man auf 200° stehen bleiben. Ein Rückflusskühler compensirt den Wärmeüberschuss.

Die Kochung verläuft dann ganz glatt bei offenem Standrohr. Unterbrechungen, welche beim Sulfitverfahren regelmässig den Verlust des Kocherinhaltes bedingen, haben hier nichts zu sagen. — Vorzusehen sind nur sachgemäss angeordnete Dichtungen und eine rationelle Lüftung, da die Phenoldämpfe zwar nicht gesundheitsschädlich sind, doch wenn sie in Menge auftreten, die Beobachtung der Apparate erschweren. — Das Verfahren wurde so weit gefördert, dass das Product für die Pappenindustrie und zur Herstellung farbiger Papiere genügt, dass es ein Rohmaterial zu Füll- und Polsterzwecken abgibt.

Verfahren zur Herstellung von Papier, welches sowohl beiderseitig in Farbe und Muster übereinstimmende, als auch von einander abweichende, verschieden gefärbte Flächen besitzt, nach Rheinische Actiengesellschaft für Papierfabrikation (D. R. P. Nr. 137 540). Verschiedene ein- oder mehrfarbige Papierbahnen werden auf einander geklebt und beiderseitig mit je einem an beliebigen Stellen mehr oder minder durchscheinenden, als Deckblatt dienenden einfarbigen Papierstoffüberzug versehen. Dieser bringt die Grundfarben der inneren Papierbahnen stellenweise in beliebigen Formen zum Vorschein. Zur Erzielung einer ähnlichen Wirkung können sowohl die inneren als auch die durchscheinenden Deckblätter ein- oder mehrfarbig sein.

Verfahren zur Herstellung von mehrfarbigem Mosaik-, Marmor- oder Phantasiepapier. Nach F. E. Ullstein (D. R. P. Nr. 145 378) werden die Abzüge eines durch photographische Rasteraufnahme eines geeigneten Objectes erhaltenen Negativs in beliebiger Zahl und Zusammenstellung auf eine Druckwalze aufgebracht, welche unter jedesmaliger geeigneter Verschiebung und andersartiger Einfärbung mehrfach auf dasselbe Papier, z. B. Tapetenpapier, abgedruckt wird.

Zur Herstellung von Marmorirungen in Oelfarben wird nach H. Kuckenhöner (D. R. P. Nr. 145 613) in dem auf Wasser schwimmenden, zusammenhängenden Oelfarbenteppich das Marmorgebilde lediglich durch Aufspritzen einer mit Dammarfirniss angerührten Farbe, der sog. Treibfarbe, hervorgerufen, welche die Eigenschaft besitzt, den auf Wasser schwimmenden Farbenteppich zu zertheilen.

Zur Herstellung abwaschbarer bez. diesen nahezu gleichwerthiger Tapeten wird nach U. Grabau (D. R. P. Nr. 141 043) eine besondere Druckmasse verwendet, welche sich gleich der zur Herstellung unabwaschbarer Tapeten dienenden Farbe auf der gewöhnlichen Tapetendruckmaschine, d. h. mit den gewöhnlichen Druckwalzen verarbeiten lässt, so dass die Herstellung ab- und unabwaschbarer Tapeten in fast unmittelbarer Aufeinanderfolge mit der gleichen Maschine erfolgen kann. Die aus etwa 100 Th. Wasser, 4 Th. Kartoffelmehl und 0,4 Th. Borax bestehende Druckmasse wird auf folgende Weise hergestellt. Das vorher in kaltem Wasser zu einem Brei angerührte und hierbei mit dem Boraxzusatz vermischte Kartoffelmehl wird unter be-

ständigem Umrühren dem zum Kochen gebrachten Wasser nach und nach zugefügt und diese Masse so lange kochend erhalten, bis sie dick gallertartig geworden ist. Ist diese Masse völlig erkaltet, so wird sie bez. die jeweilig zum Druck erforderliche Menge im ungefähren Verhältniss 1:6 mit Spiritus angerührt und dieser Mischung die in wenig Wasser angerührte Farbe zugesetzt, worauf mit dem Druck begonnen werden kann. — Sollte die so erhaltene Druckmasse noch zu dick sein, so kann ihre Verdünnung unbeschadet mit Spiritus und Wasser vorgenommen werden. Hierbei dient das Kartoffelmehl im Verein mit dem Borax als Verdickungsmittel für die sonst dünnflüssige Druckfarbe, während der Spiritus bestimmt ist, ein tiefes Eindringen der Farbe und festes Anhaften am Papier zu veranlassen, die Tapete also abwaschbar zu machen. — Das tiefere Eindringen der Druckfarbe ist auf den Gehalt an Spiritus oder Alkohol zurückzuführen. — Es ist Bedingung, dass nur Anilin- oder Lasurfarben verwendet werden, denn Erdfarben bleiben auch trotz Verwendung von Alkohol oder Spiritus an der Oberfläche des Papieres liegen. Ein weiterer Vortheil der mit genannter Masse vermischten Druckfarbe besteht darin, dass das Papier in verhältnissmässig kurzer Bahn nach dem Rollapparat geführt werden kann, weil die Farbe wegen des leicht verdunstenden Spiritus äusserst rasch trocknet.

Zur Herstellung spinnbarer Fäden aus kurzen Fasern, insbesondere aus Cellulose, Holzschliff, Asbest und ähnlichen Stoffen, die in Flüssigkeiten aufgeschwemmt, durch Papiermaschinen zu einer ganzen Papierbahn vereinigt wurden, werden nach A. Leinweber (D. R. P. Nr. 140011) durch Theileinrichtungen aus der ganzen Papierbahn Streifen gebildet, die angefeuchtet und dann genitschelt werden, ohne sie vorher zu drehen. — Papierstoffgarn bespricht E. Pfuhl (Riga Indzg. 1903, 233).

Die mikroskopische Untersuchung alter Papiere bespricht E. Hanausek (Chemzg. 1903, 118), — J. Wiesner (Wiener Akad. 1902) hat nachgewiesen, dass die Araber schon im 8. Jahrh. Papiere aus Hadern erzeugten.

Ausserordentlich umfangreiche Untersuchungen Wiesner's ergaben ferner, dass sämmtliche alte ostturkestanische und andere asiatische Papiere aus verschiedenen Pflanzenfasern bestehen. Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben das Vorkommen der textilbenutzten Fasern, wie Lein, Hanf und Boehmeriaceen, dann das Auftreten der Rohfasern von Boehmeria, Morus und der Thymelaeaceen. Einige Bastfasern konnten nach ihrer botanischen Abstammung nicht ermittelt werden. Hierzu ist zu bemerken, dass die Fasern dieser alten Papiere von dikotylen Pflanzen abstammen, wodurch von vornherein der Mangel an „leitenden Nebenbestandtheilen“ die Bestimmung erschwerte oder unmöglich machte. Wenn man sich erinnert, dass die naturwissenschaftlich geprüften ältesten arabischen Papiere aus dem Jahre 790 stammen und dieselben von Wiesner mit aller Sicherheit als reine Hadernpapiere erkannt wurden, die keinen Zusatz an rohen Pflanzenfasern besitzen, wenn man in Er-

wägung zieht, dass die Chinesen die Lehrmeister der Araber in der Papiermacherkunst (751) waren, und dieser Sachlage die neue Thatsache entgegenstellt, dass die aus dem 5. bis 7. Jahrhundert stammenden alten ostturkestanischen Papiere aus Rohfasern und Hadernmasse, nämlich aus Lein und Chinagras (Ramie), bestehen, so wird jetzt die bisherige Annahme, den Arabern im 8. Jahrhundert die Priorität der Haderpapiererzeugung zuzuschreiben, unhaltbar, man muss vielmehr, immer auf Grund der historischen Ermittelung des Alters der Beschreibstoffe und der materiellen Untersuchung Wiesner's deducirt, bei den Chinesen die ersten Anfänge der Papierbereitung aus Hadern suchen, die vielleicht in das 5. oder 4. Jahrhundert oder noch weiter zurückgehen. — Es wurde ferner festgestellt, dass die Stärkeleimung des Papieres (eine Erfindung der Chinesen) bis an das Ende des 8. Jahrhunderts zurückgeht; die Araber haben dieses Verfahren verbessert für die Appretur des Papieres ausgenutzt. Die Methode gerieth aber in Europa im 14. Jahrhundert in Vergessenheit; die thierische Leimung kam in Anwendung. In der Mitte des 19. Jahrhunderts wurde mit der Maschinenpapierfabrikation wieder die Stärkeleimung aufgenommen.

Als Ersatzmittel für die ätzenden und kohlensauren Alkalien in photographischen Entwicklern werden von dem Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 142 489) die Alkalisalze des Glykokolls vorgeschlagen.

Zur Herstellung photographischer Caseïnschichten wird nach Buss & Cp. (D. R. P. Nr. 144 296) eine Lösung von Caseïn in verdünnten Säuren mittels silberfreier Salzlösungen auf der Unterlage gefällt und sodann sensibilisirt.

Verfahren zur Herstellung farbiger Photographien. Nach Riebensahm & Posseldt (D. R. P. Nr. 144 554) wird auf einer Halogensilberpigmentschicht in bekannter Weise ein Bild erzeugt, aus welchen nach Entwickelung und Fixiren das reducirte Silber entfernt wird. Zurück bleibt ein völlig reines Farbstoffleimbild.

Verfahren, um Photographien mehrfarbig zu tonen. Nach S. Vathis (D. R. P. Nr. 144 555) werden die Photographien zunächst in salzsäurehaltigen Goldbädern getont und nach dem Fixiren und Waschen erhitzt.

Verfahren zur Herstellung von Emailbildern. Nach L. Ch. Lauer (D. R. P. Nr. 144 606) wird von einem photographischen Quellrelief ein Abguss in Thon oder Gips gemacht und von diesem ein Galvano, welches sodann mit Email ausgefüllt wird.

Zur Herstellung von Farbfiltern für photographischen Zwecken dienende Farbfiltermasse. Nach W. G. Aarland (D. R. P. Nr. 144 661) werden gefärbte Celloidsubstanzen u. dgl. in Glycerin gelöst und in ein planparalleles Gefäss eingebettet.

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

Fette und Schmiermittel.

Zur Behandlung von Baumwollensamen wird nach Angabe der Cotton Seed Comp. (D. R. P. Nr. 141 365) der Baumwollensamen nach dem ersten Brechen, Klopfen und Sieben unmittelbar, also ohne nochmalige Siebung, in einer Walzenmühle zermahlen und gelangt nach dem Sichten auf ein System von Rüttelsieben, deren Maschinenweite in der Richtung des Arbeitsweges zunimmt.

Das Verfahren zum Entsäuren und Klären von Fetten, welches ganz besonders für Cocosöl geeignet ist, bezweckt nach W. Jüssen (D. R. P. Nr. 125 993) die Verhinderung einer Verseifung von Neutralfett bei der Behandlung mit Kalkmilch und schnelle Klärung des Oeles. Es beruht auf der Wahrnehmung, dass selbst bei einer Temperatur von 100° das Neutralfett durch verdünnte Laugen dann schwer verseift wird, die freien Säuren aber momentan Verseifung erfahren, wenn die Kalkmilch in äusserst feiner Vertheilung in das Oel eingeführt wird. Zu diesem Zweck bedient man sich eines Dampfstrahlzerstäubers, welcher die Einführung des Oeles in feinster Vertheilung ermöglicht, worauf die entstandene Emulsion in bekannter Weise durch Einleiten von Luft geklärt wird.

Zur Reinigung von Fetten und fetten Oelen, insbesondere von Cocosnussöl werden nach C. Fresenius (D. R. P. Nr. 143 946) die Fette und Oele in bekannter Weise mit Alkalien oder alkalischen Erden unter Zusatz von Kohlenpulver u. dgl. behandelt, und die so entstehende Mischung wird unter geringem Ueberdruck von etwa 1 Atm. erwärmt, zum Zweck, die entstandene Seifenemulsion aufzuheben und so eine schnelle und vollkommene Trennung der Fettkörper von den Verunreinigungen zu bewirken.

Die Reinigung von Ricinusöl erfolgt nach W. Majert (D. R. P. Nr. 144 180) in bekannter Weise durch Neutralisation der freien Säure des rohen Oels mittels Alkalis in der Weise, dass man die Oele mit alkoholischen Alkalien entsäuert und die gebildeten Seifen zu-

nächst mit verdünntem Methylalkohol, Aethylalkohol oder Aceton und darauf in bekannter Weise mit Wasser entfernt.

Oelfilter mit unterhalb der Zuflusskammer angeordneter Filterkammer der Victory Oil Filter Comp. (D. R. P. Nr. 139 360). Aus der Filterkammer, welche unterhalb der Zuflusskammer angeordnet ist, wird das am Boden zugeführte Oel durch Dochte unter gleichzeitiger Filtration abgesaugt. Das Verfahren besteht darin, dass die Dochte in concentrischen, durch Zwischenräume von einander getrennten Kammern derart angeordnet sind, dass die Dochtenden in die Zwischenräume hineinhängen.

Zur Abscheidung öliger Bestandtheile werden nach H. Breda (D. R. P. Nr. 144 368) die Rohfette mit Aceton behandelt, die Lösung wird von einem bei gewöhnlicher Temperatur etwa zurückbleibenden Rückstand getrennt, und aus der Acetonlösung werden die aufgenommenen, öligen Bestandtheile durch Wasserzusatz ausgefällt.

Fetthaltige Samen untersuchte G. Fendler (Z. Unters. 1903, 1025). Die Samen von Aleurites moluccana, welche aus dem botanischen Garten zu Victoria in Kamerun stammten, enthalten 64,4 Proc. eines hellgelben Oeles von schwach thranartigem Geruche und kratzendem Geschmacke. Die Untersuchung des Oeles ergab: Specifisches Gewicht bei 15° = 0,9254, Erstarrungspunkt des Oeles —15,0°, Schmelzpunkt der Fettsäuren 18,0°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 15,2°, Säurezahl 0,97, Verseifungszahl 194,8, Jodzahl 114,2, Reichert-Meissl'sche Zahl 1,2. Das Oel ist in absolutem Alkohol schwer löslich und trocknet in dünner Schicht sehr schnell ein; es dürfte sich daher vorzüglich zur Herstellung von Firniss eignen. — Die aus Nicaragua stammenden Früchte von Acrocomia vinifera liefern ein hellgelbes Fett von angenehmem Geschmack, welches seiner Zusammensetzung nach dem Cocosfette ähnelt. Bei der Untersuchung des Oeles wurde nachstehendes Resultat erhalten: Spec. Gewicht bei 25° 0,9136; Schmelzpunkt 25°; Erstarrungspunkt 17°; Säurezahl 1,69; Verseifungszahl 246,2; Jodzahl 25,2; Reichert-Meissl'sche Zahl 5,0. Die aus 3 Fetten dargestellten Fettsäuren zeigen einen Schmelzpunkt von 54,5° und enthalten daher wahrscheinlich Myristinsäure. — Melonenkerne aus Togo enthielten 43,8 Proc. Fett, dessen Untersuchung folgende Zahlen ergab: Schmelzpunkt des Oeles 5,5°; Erstarrungspunkt des Oeles 5,0°; Schmelzpunkt der Fettsäuren 39,0°; Erstarrungspunkt der Fettsäuren 36,0°; Säurezahl 4,81; Verseifungszahl 193,3; Jodzahl 101,5. Wegen seines milden Geschmackes dürfte sich dieses Oel als Speiseöl eignen.

Palmöl und Palmkernöl. Nach G. Fendler (Ber. pharm. Ges. 1903, 115) ist die Oelpalme, Elaeis guineensis, die wichtigste Nutzpflanze der Waldregion von West- und Centralafrika. Die Traubenfruchtstände der Oelpalme erreichen ganz beträchtliche Dimensionen und bis zu 50 k Gewicht. Das Fruchtfleisch liefert das Palmöl, die von der Schale befreiten Samen liefern das Palmkernöl. Verfasser hat die Früchte von 4 in Togo vorkommenden Varietäten der Oelpalme untersucht und dabei folgende Resultate erhalten:

Das Fruchtfleisch enthielt:	1. De	2. De de bakui	3. Se de	4. Afa de	
	Bezeichnung der Varietäten:				
Oel	66,5	58,5	59,2	62,9	Proc.
Feuchtigkeit	5,3	5,7	6,9	5,6	"
Rückstände	28,2	35,8	33,9	31,5	"
Die Kerne enthielten:					
Oel	43,7	49,1	49,2	45,5	"
Feuchtigkeit	8,2	6,5	5,9	6,5	"
Rückstände	48,1	44,4	44,9	48,0	"
Constanten des Palmöles:					
Schmelzpunkt	42°	43°	41°	35°	
Erstarrungspunkt	38°	39°	37°	31°	
Verseifungszahl	205,52	203,78	201,9	200,8	
Säuregrad	191,7	195,3	196,4	202,8	
Freie Säure (Oelsäure)	54,06	55,07	55,38	57,18	"
Reichert-Meissl'sche Zahl	0,857	0,742	1,87	0,90	
Jodzahl	53,38	53,18	57,44	55,68	
Constanten des Palmkernöles:					
Schmelzpunkt	30°	28,5°	29°	28°	
Erstarrungspunkt	23°	24°	23°	24°	
Verseifungszahl	248,77	249,39	250,00	246,31	
Säuregrad	18,2	13,2	12,6	11,7	
Freie Säure (Oelsäure)	4,13	3,72	3,55	3,19	"
Reichert-Meissl'sche Zahl	5,85	6,34	6,22	6,82	
Jodzahl	14,9	16,8	15,6	15,4	

Das Fruchtfleisch macht je nach der Varietät der Palme 24 bis 70 Proc. der ganzen Frucht aus, während die Palmkerne (von der Schale befreit) 9 bis 25 Proc. bilden. Das frische Palmöl besitzt bei mittlerer Temperatur Butterconsistenz, ist lebhaft gefärbt, etwa wie Orlean, und wird in Europa in beträchtlichem Umfange in der Seifen- und Kerzenfabrikation verarbeitet. Das Palmkernöl wird fast ausschliesslich in Europa durch Extraction oder Auspressen der Kerne gewonnen. Es ist weiss, ähnelt dem Cocosfett und wird wie dieses verwendet.

Zur Gewinnung von Cacaobutter werden nach P. Pollatschek (Chem. Rev. 10, 5) die Cacaobohnen geröstet und dann fein vermahlen. Hierbei setzt man pulverige kohlensaure oder ätzende Alkalien zu, oder man durchtränkt auch erst das Pulver mit den Lösungen dieser Stoffe, auch wohl mit Ammoniak. Es hat dies zum Zwecke, die Stärke löslich zu machen. Nun wird das Mahlgut auf 100° erhitzt und abgepresst, der Rückstand mitunter noch extrahirt. Das Fett enthält dann aber auch fettsaure Alkalien, was für die Verwendung zu Nähr- und Genusszwecken von Nachtheil ist. Da nun die Cacaobutter an sich schon schwer verdaulich ist, so haben Surrogate, welche die genannten Uebelstände nicht besitzen, eine gewisse Berechtigung. Nucoïne, ein englisches Product, besteht aus Palmkern- und Cocosöl und besitzt kratzigen Geschmack. Auch ein schwedisches Erzeugniss, aus Japanwachs und raffinirter Cocosbutter gebildet, ist mangelhaft im Geschmack. Die französische Cacaoline ist ein von den flüssigen Glyceriden be-

freites Cocosfett, welches im frischen Zustande tadellose Beschaffenheit hat. Aber in der Wärme wird die damit bereitete Chokolade weich und erhält auch ranzigen Geruch und Geschmack.

Maisöl enthält nach A. H. Gill (J. Amer. 25, 251) nicht Cholesterin, sondern Sitosterin.

Das Oel der Samen der Akazia (Robinia pseudacacia) ist nach V. Jones (M. Wien. 1903, 223) ein stark trocknendes Oel und kann in eine Reihe mit dem Leinöl gestellt werden. Beim Stehenlassen oder mittels der Bleisalze kann man aus seinen Fettsäuren 3,7 Proc. fester Fettsäuren von hohem Moleculargewichte, Stearinsäure und Erukasäure, erhalten. Die flüssigen Fettsäuren bestehen aus einem Gemische von Oel-, Linol- und Linolensäure, wobei die Linolsäure vorherrscht. Dieses Oel verändert sich in Folge starker Oxydation leicht an der Luft. Das Oel der Samen von Caragana arborescens ist ebenfalls ein trocknendes Oel, das in eine Reihe mit dem Hanföl, dem Nuss- und dem Mohnöl zu stellen ist. Beim Stehenlassen oder mittels der Bleisalze kann man 8,74 Proc. fester Fettsäuren (Palmitin-, Stearin- und Erukasäure) erhalten. Die flüssigen Fettsäuren bestehen aus einem Gemische von Linol- und Oelsäure. Dieses Oel verändert sich an der Luft bedeutend weniger als das vorhergehende.

Kürbiskerne enthalten nach H. Strauss (Chemzg. 1903, 527) etwa 37 Proc. Oel.

Sesamöl enthält nach H. Kreis (Chemzg. 1903, 1030) einen Phenol, der mit Alkohol ausgeschüttelt werden kann.

Sprottenöl. Nach Henseval (Chem. Rev. 10, 204) wird der Sprott an der ganzen belgischen Küste in grossen Mengen gefangen, und die Excelsior-Fabrik in Ostende verarbeitet allein jährlich etwa 1000 t Sprotten. Der mittlere Oelgehalt schwankt zwischen 12 und 15 Proc.; das Oel geht in die Gerbereien. Das trockene Fleisch wird auf Fischguano verarbeitet. 100 k Sprotten kosten durchschnittlich 2,8 Mk. und geben 10 k Oel, sowie 35 k Guano. Oel und Guano zusammen bringen 8,8 Mk. ein. — Die Sprotten werden mit directem Dampfe gekocht; der dabei entstehende Brei wird in Säcke gefüllt und bei 150 Atm. Druck heiss ausgepresst. Die Trennung von Oel und Wasser muss möglichst schnell geschehen, wobei man sich eines besonderen Apparates bedient und bei 60 bis 70° arbeitet oder auch aussalzt. Nach spätestens 2 Stunden muss die Scheidung beendet sein. Zu oberst schwimmt das Oel, dann folgt oft eine emulsive Zwischenschicht; zu unterst steht das Wasser, welches alle löslichen Bestandtheile der Fische, einschliesslich Albumin, enthält. Das Oel wird auf 0° gekühlt und 1 bis 2 Monate in Ruhe belassen, wobei sog. Stearin auskrystallisirt. Man filtrirt ab und bewahrt das Oel in gefüllten, geschlossenen Gefässen auf, da es leicht oxydabel ist. Die Pressrückstände werden getrocknet und vermahlen und liefern einen Guano mit 8 bis 10,4 Proc. N und 3 bis 5,3 Proc. P_2O_5.

Untersuchung von Mohnöl. Nach Utz (Chemzg. 1903, 1176) ist Mohnöl oft mit Sesamöl verfälscht.

Zur Ausführung der Sesamölreaction löst P. Soltsien (Pharmzg. 1903, 524) die Probe in 2 Th. Benzin, setzt dann Zinnchlorür zu, schüttelt und erwärmt auf 40°.

Jodzahl des Sesamöles. Nach J. Wijs (Z. Unters. 5, 1150) hatten unter 37 Oelen I. Pressung 25 eine Jodzahl von 106,1 bis 109,6, 10 Oele eine solche von 110,1 bis 112,1 und zwei Oele eine Jodzahl von 114,5 bis 116,8. Bei 12 Sesamölen II. Pressung schwankte die Jodzahl zwischen 105,2 und 110,3, während 12 Oele III. Pressung Jodzahlen zwischen 103,9 und 109,8 aufwiesen. Besonders bei den Sesamölen I. Pressung treten bestimmte Beziehungen zwischen der Jodzahl und dem specifischen Gewichte auf. So hatten Oele mit einer mittleren Jodzahl von 107,1 ein spec. Gewicht von 0,9161 bis 0,917, Oele mit der Jodzahl 110 ein spec. Gewicht von 0,9181 bis 0,9190 und Sesamöle mit einer mittleren Jodzahl von 114 ein spec. Gewicht von 0,9201 bis 0,9210. Ferner wurde beobachtet, dass, je schlechter die Qualität eines Sesamöles ist, desto höher das specifische Gewicht bei gleicher Jodzahl ist.

Zur Bestimmung der Jodzahl empfiehlt M. Kitt (Chem. Rev. 1903, 96) das Verfahren von Wijs mit Jodmonochlorid in Eisessig.

Prüfung auf Baumwollsamenöl. Nach E. Fulmer (J. Amer. 24, 1148) wird Baumwollsamenöl gegen Halphen's Reagens durch Erhitzen auf 260 bis 270° unwirksam. Die Intensität der Reaction wird bedeutend verringert durch Erhitzen des Oeles auf 220 bis 240°. Es ist möglich, dass Baumwollsamenöl auf 280° erhitzt werden kann, ohne geschädigt zu werden, und es ist ziemlich sicher, dass eine Temperatur von 220 bis 240° es nicht ungeeignet für die Verwendung als Nahrungsmittel macht, entweder allein oder als Theil eines Gemisches. — Speck von Thieren, die mit Baumwollsamenmehl gefüttert werden, geben die Halphen'sche Reaction mit einer Färbungsintensität, welche gleichwerthig ist mehreren Procenten nicht erhitzten Baumwollsamenöles. — Aus diesen Thatsachen folgt, dass ein Gemisch von Fetten oder Oelen dargestellt werden kann, welches mindestens 25 Proc. Baumwollsamenöl enthält, das auf 220 bis 240° erhitzt worden ist, oder einen viel grösseren Procentsatz hat, wenn auf 250 bis 260° erhitzt wurde. Ein solches Gemisch wird mit Halphen's Reagens keine intensivere Färbung geben als Speck, welcher von Schweinen erhalten wird, die mit Baumwollsamenmehl gefüttert wurden.

Trennung der ungesättigten Säuren der Fette. Nach K. Farnsteiner (Z. Unters. 1903, 161) vermögen 100 cc einer aus 100 cc Benzol und 5 cc absolutem Alkohol hergestellten Mischung bei + 9 bez. 11° 0,01 bez. 0,013 g ölsaures Baryum zu lösen. Verwendet man statt des absoluten einen 95proc. Alkohol, so werden von 100 cc der Benzol-Alkoholmischung bei + 9 bis 10° bez. 11° 0,018 bez. 0,02 g ölsaures Baryum in Lösung übergeführt. Da man bei Trennung der Baryumsalze in der Praxis die letzteren nie vollständig frei von Wasser

erhalten kann, so muss man bei Berücksichtigung der Löslichkeit des ölsauren Baryums stets die Gegenwart von 95proc. Alkohol in Rechnung ziehen, trotzdem als zweckmässigstes Lösungsmittel die Mischung von absolutem Alkohol und Benzol verwendet wird. Auf diese Weise liessen sich in den flüssigen Fettsäuren von Schweinefett 22,7 bis 26,5 Proc., in den flüssigen Fettsäuren von Hammeltalg 24,6 bis 26,7 Proc. Nichtölsäure nachweisen, während das direct verarbeitete Olivenöl 8,4 Proc. in Benzol-Alkohol lösliche Säuren, d. h. Nichtölsäure, enthält.

Die Zusammensetzung des Leinöles und die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren bespricht W. Fahrion (Z. angew. 1903, 1193); das untersuchte Leinöl hatte folgende Zusammensetzung:

Unverseifbares	0,8 Proc.
Palmitin- und Myristinsäure	8,0 „
Oelsäure	17,5 „
Linolsäure	26,0 „
Linolensäure	10,0 „
Isolinolensäure	33,5 „
Glycerinrest C_3H_2	4,2 „

Zur Untersuchung von Fetten empfehlen A. Partheil und F. Ferié (Arch. Pharm. 1903, 561) folgenden Analysengang: Ungefähr 1 g des zur Untersuchung vorliegenden Fettes wird mit 15 cc einer annähernd $^1/_2$ normalen alkoholischen Kalilauge auf dem Wasserbade verseift und die Seife in 100 cc 50proc. Alkohol gelöst. Nach Zusatz von Phenolphtaleïn wird der Ueberschuss an Kalilauge mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und mit einer 10proc. Lösung von Lithiumacetat in 50proc. Alkohol die Lithiumsalze der höheren festen Fettsäuren ausgefällt. Die Mischung wird nun auf dem Wasserbade auf etwa 60° erwärmt, wobei der ganze Niederschlag wieder in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich nun das stearinsaure, das palmitinsaure und der grösste Theil des myristinsauren Lithiums krystallinisch aus. Sie werden abfiltrirt, mit 50proc. Alkohol gewaschen, getrocknet und grob gewogen. Man löst diese Lithiumsalze in 100 cc heissem, absoluten Alkohol. Beim Erkalten der Lösung fällt das Stearat und Palmitat aus, das Myristat bleibt in der Lösung. Stearat + Palmitat werden abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Von der Lösung des Myristates wird der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, das zurückbleibende Salz bei 100° getrocknet und ebenfalls zur Wägung gebracht. Das Myristat wird sodann mit Salzsäure zerlegt und die ausgewaschene und getrocknete Myristinsäure durch eine titrimetrische Moleculargewichtsbestimmung identificirt. Aus dem Gemisch von Stearat und Palmitat werden ebenfalls die Säuren mit Salzsäure abgeschieden und nach dem Auswaschen mit Alkali titrirt oder in die Baryumsalze verwandelt. Aus dem, auf die eine oder andere Weise gefundenen Moleculargewicht des Gemisches wird der Gehalt an Stearinsäure und Palmitinsäure berechnet. — In der von den ausgefällten Lithiumsalzen abfiltrirten Lösung sind noch ent-

halten die Salze eines kleinen Theiles der Myristinsäure, der Laurinsäure, Oelsäure und etwa vorhandener Säuren der Leinölsäurereihe. Diese werden nach Farnsteiner durch Bleiacetatlösung in die Bleisalze übergeführt, die dann durch Behandlung mit heissem Benzol in die Bleisalze der gesättigten und der ungesättigten Fettsäuren getrennt werden. Nach dem Wägen der Bleisalze der gesättigten Fettsäuren werden dieselben mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus ihrem mittleren Moleculargewicht der Gehalt an Myristinsäure und Laurinsäure berechnet. — Von der Benzollösung der Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren wird das Benzol im Wasserstoffstrom abdestillirt und die zurückbleibenden Bleisalze werden mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die erhaltenen freien Fettsäuren werden in Alkohol gelöst, mit Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn neutralisirt und durch eine alkoholische 10proc. Baryumacetatlösung in die Baryumsalze verwandelt. Aus diesen wird mit wasserhaltigem Aether das Baryumsalz der Säuren der Leinölsäurereihe extrahirt und das Gewicht der in Aether löslichen Baryumsalze sowie das des Baryumoleates bestimmt.

Zur Herstellung eines Schmiermittels für Dampfcylinder wird nach E. Finke (D. R. P. Nr. 144465) das von den Wollfettsäuren in bekannter Weise befreite Neutralwollfett, Rohlanolin oder Wollwachs allein oder in Mischung mit Mineralölen gleichzeitig hohem Druck und hoher Temperatur ausgesetzt, worauf etwa gebildete, geringe Säuremengen in Form von löslichen oder unlöslichen Seifen gebunden werden.

Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels. Nach W. F. Downs (D. R. P. Nr. 140882) wird ein fein gepulverter, fester Schmierkörper, wie Graphit, Glimmer, Talk u. dgl., mit einem die einzelnen Theilchen desselben umhüllenden Oel, z. B. Ricinusöl, vermischt. Alsdann wird das so erhaltene Gemenge in ein die Oelumhüllung nicht lösendes oder sich mit ihr vermischendes Oel, z. B. zähflüssiges Mineralöl, unter beständigem Umrühren eingetragen und darin suspendirt.

Prüfung von Schmiermitteln. Nach K. Wilkens (D. R. P. Nr. 139741) wird die zu prüfende Schmierflüssigkeit durch ein von einem Motor betriebenes Flügelrad in Bewegung gesetzt und in ein Steigerohr getrieben. Die Steighöhe gibt unter Berücksichtigung der Umlaufsgeschwindigkeit des Motors ein Maass für die Schmierfähigkeit ab.

Zur Herstellung von Kerzen, Salben, Schmiermitteln u. dgl. werden nach O. Liebreich (D. R. P. Nr. 136917) die in bekannter Weise hergestellten Acidylderivate aromatischer Basen verwendet, und zwar sowohl für sich allein, als auch in Mischung mit höheren Fettsäuren, Fetten und fettartigen Körpern beliebigen Ursprungs. Hierdurch wird nicht nur der Schmelzpunkt der Fettkörper erhöht, sondern es wird ihnen auch eine grössere Aufnahmefähigkeit für Wasser ertheilt.

Untersuchung von dunkeln Cylinderölen. Nach Holde (M. Berlin. 20, 253 u. 21, 57) werden etwa 5 g des Oeles bei + 15° im 25fachen Volumen Aether gelöst und in dieser Lösung mit dem $12^1/_2$-fachen Volumen 96gewichtsproc. Alkohol unter langsamem Eintropfen und ständigem Schütteln versetzt. Nach fünfstündigem Stehen bei 15° filtrirt man, wäscht mit Alkohol-Aether (1 : 2) aus, bis nicht mehr ölige Stoffe, sondern höchstens Spuren pechartiger Bestandtheile in das Filtrat übergehen. Das ausgewaschene Asphaltpech löst man in Benzol, dampft die Lösung ein, trocknet bei 105° $^1/_4$ Stunde und wiegt das Asphaltpech nach dem Erkalten.

Wolloleïne. Nach J. Marcusson (M. Berlin. 21, 48) erhält man beim Destilliren des Wollfettes mit überhitztem Wasserdampf ein Destillat, das durch Pressen in der Kälte in einen festen Antheil, das Wollstearin, und einen flüssigen, das Wolloleïn, zerlegt wird. Letzteres findet seine Hauptverwendung zum Einfetten von Wollgarnen vor dem Verspinnen.

Helle Mineralöle werden nach Angabe desselben bisweilen durch künstliche Farbstoffe roth gefärbt. In solchen Oelen ist in Folge der Gegenwart des Farbstoffs die Bestimmung des Säuregehaltes in der üblichen Weise durch Titriren einer Alkoholätherlösung des Oeles bez. eines alkoholischen Auszuges meist nicht ohne Weiteres durchführbar. Ist der Farbstoff in verdünnter Salzsäure löslich, so lässt sich das Oel nach mehrfachem Ausschütteln seiner Petrolätherlösung mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen der Mineralsäure mit Wasser in üblicher Weise titriren. Liegen aber in Säuren schwer lösliche Farbstoffe vor, so muss man andere, z. B. die nachfolgend beschriebenen Wege, einschlagen. 1. Das Oel wird mit Zinn und Salzsäure, nöthigenfalls unter Erwärmen, behandelt, wobei der Farbstoff zur Leukobase bez. zu farblosen Spaltungsproducten reducirt wird. Das nunmehr ungefärbt erscheinende Oel wird mit Petroläther aufgenommen, von der Mineralsäure befreit und in üblicher Weise titrirt. 2. Eine Petrolätherlösung des Oeles wird mit einer gemessenen Menge $\frac{n}{10}$-alkoholischer Natronlauge (Alkohol 50proc.) stark durchgeschüttelt. Dann wird ohne vorheriges Abtrennen der Laugenschicht bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit Salzsäure bis zur Farblosigkeit der Laugenschicht titrirt. Aus dem Verbrauche der Salzsäure kann berechnet werden, wieviel Natronlauge zum Binden der Säure des Oeles erforderlich ist.

Fettsäureglyceride. H. Kreis und A. Hafner (Ber. deutsch. 1903, 2766) haben gezeigt, dass die aus thierischen Fetten isolirten Krystalle gemischte Glyceride sind, und dass die Krystalle aus Rinder- und Hammel-Fett aus α-Palmitodistearin, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$, bestehen. Hinsichtlich der aus Schweinefett abgeschiedenen Verbindung, in der man ein β-Palmitodistearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$, vermuthet hat, ergab indessen die nähere Untersuchung, dass das aus Schweinefett abgeschiedene gemischte Glycerid eine Verbindung von der Formel $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_2 . C_{17}H_{33}O_2$, ist, wobei man über die Stellung der Säure $C_{17}H_{34}O_2$ noch nichts aussagen kann.

Portugiesisches Bienenwachs bespricht H. Mastbaum (Z. angew. 1903, 647). — R. Berg (Chemzg. 1903, 752) die Untersuchung von Bienenwachs.

Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Verfahren zur Gewinnung fester Fettsäuren nach H. Delarue (D. R. P. Nr. 138 120). Anstatt die bei der Verseifung der Fette mit Alkalien oder Erdalkalien entstehenden Seifen zwecks Abspaltung der freien Fettsäuren der bisher üblichen Behandlung mit verdünnten Säuren zu unterwerfen, werden diese Seifen mit der zu ihrer Zerlegung und Ueberführung der Fettsäuren in feste Fettsäuren erforderlichen Menge concentrirter Schwefelsäure behandelt. Auf diese Weise wird die Ausbeute an festen Fettsäuren um ein Viertel der bisherigen erhöht.

Verfahren zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren oder deren Glyceride in gesättigte Verbindungen der Herforder Maschinenfett- und Oelfabrik, Leprince & Siveke (D. R. P. Nr. 141 029). Die Fettkörper werden der Einwirkung von Wasserstoff bei Gegenwart eines als Contactsubstanz wirkenden, fein vertheilten Metalles, insbesondere Nickel, unterworfen.

Verfahren zur Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole der Vereinigten chemischen Werke Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 145 413). Die Fettsäureester werden in Gegenwart von Säure der Einwirkung fettspaltender Pflanzenfermente ausgesetzt. Für die Ausführung des Verfahrens ist es zweckmässig, dass die zu zerlegenden Fette vorher in Emulsionsform übergeführt werden.

Bei Destillationen von Talg-, Palmöl- und Knochenfett-Fettsäuren beginnt nach F. Kassler (Chem. Rev. 10, 151) die Bildung von Unverseifbarem in den Destillaten, sobald der Blaseninhalt 12 bis 15 Proc. Neutralfett enthält. Bei Knochenfettsäuren muss dabei beachtet werden, dass dieselben meist schon in rohem Zustande Kohlenwasserstoffe enthalten. Der Gehalt der rohen Säuren an Neutralfett ist die Ursache für die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation. Hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit, unvollständig im Autoclaven zersetzte Fettmassen noch zu acidificiren oder fractionirt zu destilliren, nämlich eben bis der Rückstand der Destillation auf etwa 12 Proc. Fett angereichert ist und nun anfängt, Kohlenwasserstoffe ins Destillat zu liefern.

Die Platten der Stearin-Warmpresse (liegende hydraulische Presse) werden nach P. Pastrovich (Chem. Rev. 9, 278) gewöhnlich mit Kupferblechmantel versehen, der aber durch die Fettsäuren schnell zerfressen wird. Dagegen haben sich Aluminiumschutzbleche ganz ausgezeichnet bewährt, insofern sie fast keine Abnutzung erfahren und merklich billiger sind als Kupferbleche. Auch Geräthschaften aus

Aluminium, soweit sie ohne Löthung herstellbar sind, erwiesen sich in der Stearinindustrie weit haltbarer als solche aus Kupfer.

Die Isomerieverhältnisse der Oel-, Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure untersuchte A. Albitzky (J. prakt. 67, 289).

Apparat zur Herstellung einer freie Kohlensäure enthaltenden sauren Harzseife nach Ch. L. Culmann (D. R. P. Nr. 125 994). — Rührwerk für Seifenkessel. Nach M. de l'Isle (D. R. P. Nr. 142 515) sind die Rührschaufeln mit Fingern versehen, welche in ihrem unteren Theile nach vorn gebogen und leicht gegen die Welle gekrümmt sind.

Zur Herstellung einer Leimseife mit den Eigenschaften einer abgesetzten Kernseife werden nach A. Klumpp (D. R. P. Nr. 140 846) die Fette mit hochprocentiger Lauge von 38 bis 40° B. unter Zusatz einer verhältnissmässig geringen Menge geeigneter Salze, wie Kochsalz, Soda, Potasche, Ammoniumcarbonat u. dgl., verseift.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 141 596) werden der abgerichteten Seifenmasse die Salze nicht in concentrirter oder heiss gesättigter Lösung hinzugefügt.

Herstellung von festen Seifensträngen aus der heissen, flüssigen Seifenmasse. Nach K. Schnetzer (D. R. P. Nr. 140 505) ist bei den bekannten Vorrichtungen, bei welchen der die erstarrte Seifenmasse aus der mit Kühlmantel versehenen Form herauspressende Stempel den ganzen Querschnitt der Form ausfüllt, ein Nachströmen der heissen Seifenmasse und somit ein ununterbrochenes Arbeiten nicht möglich. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, ist der Durchmesser der Stempelstange geringer als der des Stempelkopfes bez. der Seifenform gewählt. Dadurch wird um die Stempelstange herum ein freier Raum gebildet, mit welchem der Zulaufbehälter für die flüssige Seife derart in Verbindung steht, dass dieselbe beim Niedergang des mit Durchbohrungen versehenen Stempelkopfes nachströmen kann.

Herstellung von Seifenriegeln unmittelbar aus der flüssigen Seifenmasse. Nach K. Schnetzer (D. R. P. Nr. 144 108 u. 145 079) werden bei den bekannten Apparaten zur Herstellung von Riegeln aus der noch heissen, flüssigen Seife mittels von aussen gekühlter und mit beweglichen Stempeln versehener Formen, aus welchen die Seife, nachdem sie erstarrt ist, von unten nach oben herausgeschoben wird, die Formenräume durch allmähliches Zurückziehen der Stempel von oben nach unten gebildet, so dass die flüssige Seifenmasse nach Maassgabe der Vergrösserung der Formenräume in letztere beständig nachfliesst. Um das Nachfliessen von Seife während des Erstarrens zu ermöglichen und so Höhlungen zu vermeiden, verbleibt der Füllbehälter noch einige Zeit nach dem Füllen der Formen auf letzteren. Zu diesem Zweck ist die zweckmässig heizbare Füllvorrichtung abnehmbar oder verschiebbar angeordnet, und ihre am Boden angebrachten, den

Formenmündungen entsprechenden Oeffnungen sind mit geeigneten Abschlussvorrichtungen derart versehen, dass durch deren Schliessen der in die Formen eingezogene Seifenstrang unmittelbar über der Formenmündung abgeschnitten wird. (Vgl. Seifenfabr. 1903, 109.)

Verfahren zur Herstellung von antiseptischen Seifen. Nach A. Lumière (D. R. P. Nr. 137 560) werden während oder nach der Herstellung der Seife der Seifenmasse die nach Pat. 132 660 dargestellten organischen Verbindungen des Quecksilbers beigemischt. Auf diese Weise soll eine Seife erhalten werden, deren wirksame Bestandtheile hervorragende, antiseptische Eigenschaften besitzen, dabei beständig sind.

Einrichtung zur Herstellung comprimirter Seife von P. H. Schrauth (D. R. P. Nr. 144 805) besteht aus einer Combination eines mit Rührwerk versehenen Druckkessels mit an diesem angeschlossenen Kühlrohren, welche vorne durch Schieber abgeschlossen sind, die sowohl Abschlussorgan, als auch Schneidevorrichtung für die Seife sind.

Zur Theorie des Verseifungsprocesses machte L. Balbiano (Ber. deutsch. 1903, 1571) Bemerkungen gegen Lewkowitsch; — dieser antwortet (das. S. 3766).

Glycerinbestimmung in Seifenunterlaugen. Nach R. Fanto (Z. angew. 1903, 414) werden 20 cc Lauge mit etwa dem doppelten oder dreifachen Volum Wasser verdünnt, die Schwefelsäure in der Hitze mit Baryumacetat ausgefällt, nach dem Erkalten auf 100 cc aufgefüllt, abfiltrirt oder klar abgegossen und 5 cc der so erhaltenen Flüssigkeit untersucht.

Die Untersuchung von Kresolseifenlösungen bespricht O. Schmatolla (Chemzg. 1903, 634).

Probleme in der Fettindustrie bespricht A. Lewkowitsch (J. Chemical 1903; Sonderabdr.).

Gewinnung von Saponin aus Rosskastanien nach L. Weil (D. R. P. Nr. 144 760). Die Früchte der Rosskastanie (Aesculus Hippocastanum L.) werden bekanntlich auf Grund seifenähnlich reinigender Eigenschaften ihrer wässerigen Auszüge seit langer Zeit als Waschmittel benutzt, ohne dass es bisher gelungen wäre, den Träger dieser Wirkung zu isoliren, obgleich man zuweilen das intensive Schäumen der wässerigen Auszüge einem Saponingehalte zuschreiben zu dürfen glaubte. Weil die von Stärke und Fett strotzenden Zellen der Rosskastanie ein Herauslösen wirksamer Substanz durch wässerige Waschflüssigkeit nur in schwachem Maasse gestatten, ist der Rosskastanie als Waschmittel bald weniger Beachtung geschenkt worden. Dafür hat sich der anwesende, nicht identificirte Bitterstoff bei der Gewinnung von Stärke aus Rosskastanien bis in die jüngste Zeit unangenehm geltend gemacht. Durch Versuche wurde der Saponingehalt der Rosskastanien festgestellt. Es musste nun besonders willkommen geheissen werden, diese weit verbreitete, schon wegen ihres Stärkegehaltes beachtenswerthe Frucht durch

Isolirung des darin entstandenen Saponins nicht nur vollständiger auszunutzen, sondern auch Reinigungs- u. s. w. Zwecken leichter zugänglich zu machen. Andererseits erwächst durch vorliegendes Verfahren der Reinigungs- und Schaumerzeugungstechnik aus diesem Rohmaterial ein reineres Saponin, das die üblichen saponinhaltigen Extracte, in denen gewöhnlich noch pflanzliche Farb- bez. Begleitstoffe enthalten sind, mit Vortheil zu ersetzen vermag. — Die Gewinnung von Saponin aus Pflanzentheilen im Allgemeinen stützt sich gewöhnlich auf seine leichte Löslichkeit in Weingeist, namentlich in heissem, und seine Fällbarkeit durch Aether. Diese Eigenschaften genügen selbstverständlich nicht, dasselbe zu isoliren. So haben sich auch die auf diese Weise allein erhaltenen Präparate mit der Zeit als sehr verunreinigte Gemenge herausgestellt. Eine Reinigung des so erhaltenen Products ist erforderlich und muss sich, da die Begleitstoffe je nach der in Arbeit genommenen Droge verschiedener Natur sein können, nach der Zusammensetzung dieser letzteren einrichten. Bei der Rosskastanie, welche bis zu 10 Proc. fettes Oel enthält, ist die Entfernung desselben, bevor man die Saponinextractionen vornimmt, nicht nur in Folge der dadurch erhöhten Wirthschaftlichkeit des Verfahrens wünschenswerth, sondern geradezu unbedingt nothwendig, weil sonst kleine Mengen von Oelbestandtheilen dem erhaltenen Saponin fest anhaften, und weil auch in Folge des Vorhandenseins freier Fettsäure bei der später erfolgenden Reinigung mittels Bleihydroxyd unerwünschte fettsaure Bleiverbindungen entstehen würden, die das Saponin in seinen Lösungen begleiten. — Möglichst reife, frisch abgefallene Rosskastanienfrüchte werden geöffnet, die Samen herausgenommen und geschält, die wasserreichen Kotyledonen zerkleinert oder zerquetscht und bei Temperaturen von 40 bis 50° getrocknet. Dem gelblichweissen Pulver wird mittels Benzin oder Petroläther in den üblichen Fettextractionsapparaten das fette Oel entzogen. Das entölte und von anhängender Extractionsflüssigkeit befreite Pulver wird mit seinem 3- bis 4fachen Gewichte 93- bis 96proc. Weingeistes mehrmals ausgekocht (die erschöpften Rückstände können auf Stärke verarbeitet werden). Die heiss filtrirten weingeistigen Auszüge engt man ein und sammelt die in der Kälte reichlich darin entstehenden Ausscheidungen. Die Mutterlaugen werden weiter eingeengt, zuletzt zu erneuten Auskochungen verwendet. — Die zum grössten Theil aus Saponin bestehenden Ausscheidungen werden im Vacuum getrocknet, zerrieben, in Weingeist heiss gelöst und diese Lösung kurze Zeit mit frischgefälltem Bleihydroxyd (aus Bleinitrat und Ammoniak) zusammengebracht zur Entfernung geringer Mengen vorhandener Fruchtsäuren und Farbstoffe. Die warme, concentrirte Lösung wird klar abgegossen und eingeengt, worauf beim Eingiessen derselben in die mehrfache Menge Aethers das Saponin weiss ausfällt. Dasselbe wird mit Aether gewaschen, die Auflösung und Fällung je nach den Umständen ein- oder mehreremale wiederholt. Nach dem Trocknen erhält man ein weisses Pulver, das sich in Wasser in jedem Verhältniss zu stark schäumenden Flüssigkeiten löst

und sämmtliche allgemeinen Glykosidreactionen aufweist. Die Ausbeute beträgt bis zu 10 Proc. des Gewichts der in Arbeit genommenen Samen.

Firnisse, Anstriche.

Herstellung eines Leinöl- und Firnissersatzstoffes. Nach Pat. 129 809 werden Thrane und Fischöle einem Gefrierprocess unterworfen. Die Abänderung des neuen Verfahrens besteht nach J. Hertkorn (D. R. P. Nr. 137 306) darin, dass an Stelle des Thranes Pflanzenöle auf 0 bis 27° abgekühlt und die von den festen Ausscheidungen abgetrennten flüssigen Bestandtheile als Firnissersatz verwendet werden.

Herstellung eines Ersatzes für Leinöl. Nach W. A. Smith (D. R. P. Nr. 141 258) hat sich die Verwendung von Harz zur Herstellung eines Firnissersatzes (Leinölfirniss) in den Fällen, in welchen der Firniss als Bindemittel für Bleiweissfarben angewendet werden soll, als ungeeignet erwiesen, da ein Gerinnen oder Wolkigwerden der Bleiweissölfarbe durch die Bildung eines zähen, käseartigen Salzes eintritt. Dieses entsteht durch Vereinigung von Bleiweiss mit Abietinsäure, einem wesentlichen Bestandtheil des Fichtenharzes, Colophoniums u. dgl. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, dass man das Fichtenharz, Colophonium u. dgl. mit conc. Schwefelsäure so lange erhitzt, bis die Mischung aufhört zu schäumen und das im Wesentlichen aus Sulfosäuren der Abietinsäure bestehende Reactionsproduct in geeigneten Verhältnissen mit gereinigten Mineralöl, z. B. Leuchtöl, verdünnt.

Löslichmachen von Kopalen. Nach A. L. Tedesco (D. R. P. Nr. 138 270) wurden bisher die Kopale meistens in offenen Gefässen oder in gewöhnlichen Destillationsapparaten geschmolzen. Dabei entweichen flüchtige Producte, die Kopalöle, und es entsteht oftmals ein Gewichtsverlust von 25 bis 40 Proc. an verarbeitetem Kopal. Ausserdem sind die Endproducte, d. h. die Lacke, in Folge der Verkohlung der in den Harzen enthaltenen Verunreinigungen, wie Blättern und Holztheilen, nach dem Schmelzen braun oder sogar schwarz gefärbt. Das vorliegende Verfahren bezweckt nun das Schmelzen der Kopale unter Vermeidung der bisher vorhandenen Uebelstände. Unter Einwirkung der Wärme erfahren die Kopale, welche aus condensirten Terpenen bestehen, eine Depolymerisation und werden hierdurch in einfache Terebenthene zurückgeführt. Es hat sich nun gezeigt, dass, wenn man die Schmelzung bei Gegenwart einer gewissen Menge dieser nicht condensirten Terebenthene vollzieht, die Depolymerisation viel leichter und bei niedrigerer Temperatur stattfindet und so weit weniger gefärbte Schmelzproducte erzielt werden. Hierzu werden die Kopale in einem mit einer Metallhaube abgeschlossenen Kessel erhitzt. Die Haube ist mit einem Rückflusskühler versehen. Die sich verflüchtigenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe werden in dem Rückflusskühler verdichtet und

dem schmelzenden Kopal wieder zugeführt. Die gleichzeitig abdestillirenden sauren Flüssigkeiten, deren Gegenwart die Depolymerisation stören würde, durchziehen Absorptionsmittel, von denen sie zurückgehalten werden. Der Schmelzprocess kann auch unter Anwendung theilweiser oder gänzlicher Luftleere erfolgen, wodurch sich die Umwandlung des natürlichen Kopals in lösliches leichter und bei niedrigerer Temperatur vollzieht. Die auf diese Weise gewonnenen Schmelzproducte besitzen die Eigenschaft, sich in jedem Verhältniss mit rohem, gekochtem oder verdicktem Leinöl zu vermischen und unter Zusatz von Terpentin fette Lacke zu erzeugen.

Herstellung von fetten Lacken. Nach M. Winkelmann (D. R. P. Nr. 145 388) werden unter Umgehung der Roh- oder Zersetzungsschmelze der Harze vorzugsweise aus fossilen Harzen fette Lacke erhalten, indem man die Harze, wie Kopal, Bernstein o. dgl., in Palmitinsäure oder in Gemischen bez. in Verbindungen, welche der Hauptsache nach Palmitinsäure enthalten, gelöst werden, worauf behufs Fertigstellung der Lacke die üblichen Zusätze, wie Trockenmittel, trocknende Oele oder Verdünnungsmittel zugegeben werden.

Entfärben von Harz. Nach F. Arledter (D. R. P. Nr. 142 459) ist das im Handel vorkommende Harz, z. B. Colophonium, meist durch Farbstoffe dunkel gefärbt, so dass dasselbe für viele Zwecke wenig brauchbar ist. Um das Harz zu entfärben, wird es mit einer geringen, weit unter der Verseifungszahl liegenden Menge von Alkalien, bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur, in geschlossenen Gefässen unter Druck zusammengeschmolzen. Während oder nach dieser Behandlung lässt man der erhaltenen Masse Wasser oder Dampf zuströmen, wodurch die gebildete Harzseife zerlegt wird. Die Farbstoffe des Harzes lösen sich in der entstandenen Lauge, und letztere trennt sich beim Erkalten von dem in fester Form zurückbleibenden Harz.

Herstellung eines Firnisses oder Lackes unter Benutzung von Holztheer. Nach F. Dubalen (D. R. P. Nr. 143 777) werden schnell trocknende Firnisse oder Lacke erhalten, indem man norwegischen Theer oder einen anderen vegetabilischen Theer durch Alkali neutralisirt und nach dem Waschen mit Wasser mit Fichtenharz oder einem anderen Harz erhitzt, worauf das erhaltene Gemisch in einem geeigneten Lösungsmittel wie Terpentinöl, Petroleum oder ätherischen Oelen gelöst wird. Das aus diesen Lösungen entstehende Product bildet einen wasserfesten, antiseptischen Lack, der entweder allein, oder in Mischung mit Farben angewendet werden kann.

Das Fixirungs- bez. Ueberzugsmittel für Zeichnungen jeglicher Art von Michieli & Cp. (D. R. P. Nr. 140 579) besteht aus einer Lösung von Dammarharz und Kautschuk in Benzin und Chloroform, der man noch eine geringe Menge Wasserglaslösung hinzufügt, die in der Harzlösung suspendirt bleibt. Das so gewonnene Product erhält dabei eine neutrale Reaction, indem die an sich saure, der

Beständigkeit der zu überziehenden Farben schädliche Reaction der Harzlösung durch den Zusatz der alkalisch reagirenden Wasserglaslösung aufgehoben wird. Letztere verhindert das Verlaufen des Ueberzugsmittels und erhält die Beständigkeit der entstehenden Deckschicht. Diese zeigt nicht die Sprödigkeit der sonst als Ueberzugsmittel benutzten reinen Harzschichten, sondern hat durch die Gegenwart von Kautschuk und Wasserglas eine derartige Schmiegsamkeit erhalten, dass das Entstehen der schädlichen Haarrisse vermieden wird und die Deckschicht von der Unterlage nicht abblättert.

Bei Herstellung von Kautschuklacken war man nach Zühl & Eisemann (D. R. P. Nr. 139 582) bisher auf die Verwendung leicht flüchtiger Lösungsmittel, z. B. Benzin, Schwefelkohlenstoff, angewiesen, die wegen ihrer grossen Feuergefährlichkeit einer ausgedehnten Verwendbarkeit solcher Lacke hindernd im Wege standen. Andererseits hat man Kautschuk in heissem Leinöl gelöst, wobei jedoch derartig hohe Temperaturen erforderlich sind, dass eine Zersetzung des Kautschuks eintritt und der auf diese Weise gelöste Kautschuk nicht mehr das Verhalten zeigt, zu einem nicht klebenden Lack einzutrocknen. Es wurde nun gefunden, dass der Kautschuk von verschiedenen mit Wasserdämpfen flüchtigen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Wird diese Lösung mit Stoffen, die mit Wasserdampf nicht oder nur schwer flüchtig sind, z. B. Leinöl oder Leinölfirniss, vermischt, und das flüchtige Lösungsmittel aus der Mischung mit Wasserdampf vollständig abgetrieben, so bleibt der Kautschuk auch in dem nicht flüchtigen Mittel vollkommen gelöst. Das mit Wasserdampf flüchtige Mittel wirkt daher lediglich als Lösungsvermittler. Als solcher hat sich Naphtalin als brauchbar erwiesen, in dem sich der Kautschuk schon bei Temperaturen unter 100° löst, jedoch können auch andere mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe, z. B. Naphtol, Ketone, Benzophenon, ausserdem Benzolkohlenwasserstoffe, Petroleumkohlenwasserstoffe u. dgl. als Lösungsvermittler in Anwendung kommen. Zu der Naphtalinkautschuklösung kann man auch Harze hinzugeben und nach Zusatz des Leinöls das Naphtalin mit Wasserdampf entfernen. Es lassen sich ebenfalls an Stelle des reinen Kautschuks Abfälle oder alter unbrauchbar gewordener Kautschuk verwenden.

Herstellung einer für die Erzeugung matter Drucke auf Blech geeigneten Grundirungsmasse. Nach Ewers & Cp. (D. R. P. Nr. 140 101) war es mit Hilfe der bisher gebräuchlichen Anstrichmassen unmöglich, auf Plakaten und anderen Gegenständen aus Blech Malereien auf mattem Grunde durch Druck herzustellen, weil dieselben entweder zu spröde waren und beim Prägen rissen, oder weil sie mit den aufgetragenen Nüancirfarben schmierten. Die vorliegende Grundanstrichmasse gestattet die Erzeugung von ganz matten Abdrücken, die den Anschein von Kreidezeichnungen hervorrufen. Die Grundfarbe, die ziemlich dick aufgetragen werden muss, besteht aus einem leicht trocknenden, mit Erd- oder Metallfarbe angerührten Firniss, dem Glycerin-

oder Stearinöl zugesetzt ist. Dieser Anstrich trocknet schnell an, behält aber eine gewisse Schmiegsamkeit, wie sie für das Blech und für das nachherige Prägen erforderlich ist. Bei dem Aufdrucken von Farbe mit Gummiwalzen haftet die Oberfläche der Grundfarbe zunächst am Gummi und reisst sich dann erst beim weiteren Drehen der Walze ab, wodurch die Oberfläche des Anstriches die gewünschte körnige, rauhe Beschaffenheit erhält. — Lässt man an bestimmten Stellen des Bleches den Grundanstrich fort, so erscheinen die nicht grundirten Stellen nach dem Bedrucken glänzend.

Anstrich auf Metallblech. Nach H. Ahrle (D. R. P. Nr. 143 388) streicht man zuerst eine Lösung von Kautschuk in Chloroform, dann einen Harzlack auf.

Schutzanstrich. Nach Spatz & Cp. (D. R. P. Nr. 143 410) wird das Oel und Harzgemisch mit Ultramarin erhitzt, bis das Aufbrausen aufhört.

Herstellung einer Anstrichmasse für Holzwerk und Schiffsböden. Nach G. A. Schrader (D. R. P. Nr. 143 472) setzt man, um die Zerstörung von hölzernen Gegenständen durch Insecten zu verhindern und namentlich Schiffskörper und im Wasser befindliche Holzbauten vor den Angriffen des Bohrwurms und anderer thierischer Schädlinge zu schützen, ebenso das Ansetzen von Schalenthieren an Schiffen zu verhindern, einer Oel- oder Lackfarbe eine Verbindung von Saponin mit einem Schwermetall, zweckmässig Blei, zu.

Herstellung einer Anstrichmasse für Seeschiffe. Nach J. Kühlich (D. R. P. Nr. 137 937) wird Quecksilber erst mit geschwefeltem Terpentinöl und dann mit Fett zu einem homogenen Brei verrieben, worauf der Masse Leinölfirniss und Siccativ zugesetzt wird.

Herstellung und Verwendung von Oelmalmitteln. Nach E. Mertens (D. R. P. Nr. 137 657) werden, um selbst auf ganz porösem Holzpapier mit Oelfarben malen zu können, den letzteren alkoholische Lacklösungen zugesetzt, und zwar muss die Menge des zuzusetzenden Lackes mehr als 50 Proc. der fertigen Farbe betragen.

Herstellung von Polituren für Holzwaaren. Um nach M. Wagner (D. R. P. Nr. 142 514) eine brauchbare, dauerhafte Politur für Holzwaaren zu erhalten, setzt man gemäss dem vorliegenden Verfahren den bekannten alkalischen Politurflüssigkeiten eine Lösung des Saftes von Rhus vernicifera in Aceton zu. Der Zusatz von Aceton bewirkt, dass der Saft von Rhus vernicifera, der an sich in Alkohol unlöslich ist, in diesem in Lösung gehalten wird.

Herstellung einer Politur. Nach J. Lorenz (D. R. P. Nr. 142 513) wird eine Politur erhalten, indem man gleiche Theile Carnaubawachs, Paraffin und Japanwachs zusammenschmilzt und pulverisirt. Je nach Bedarf wird 1 Th. dieses Gemenges in zwei oder mehr Theilen kaltem Spiritus etwa 14 Tage hindurch erweicht und hierauf

36*

in einer Reibmühle so fein wie möglich vertheilt. Alsdann wird aus Carnaubawachs, Stearin und wässeriger Boraxlösung eine sogenannte Boraxwachsseifenlösung hergestellt, in der 5 bis 15 Proc. Caseïn (Lactarin) kalt gelöst wird. Diese Lösung wird alsdann mit der beschriebenen Wachsemulsion gleichfalls auf kaltem Wege auf einer Reib- oder Schleudermühle gemischt. Die so erhaltene Politur kann je nach der beabsichtigten Verwendung mit organischen Farbstoffen gefärbt oder mit Erd- und Mineralfarben u. dgl. gemischt bez. verarbeitet werden.

Herstellung streichbarer, albuminathaltiger Anstrichmassen. Nach Clauson-Kaas (D. R. P. Nr. 141 796) wird den albuminathaltigen Bekleidungsmitteln für Fussböden, Decken, Mauerflächen u. dgl. an Stelle der üblichen, bei der Herstellung von Ornamenten und anderen künstlichen Massen verwendeten Füllmasse aus körnigen oder pulverigen Stoffen eine solche aus fein vertheilten faserigen Stoffen, wie Papiermasse, Wollabfall, Haare, Asbest, Cellulose, zugesetzt, durch welche man die Masse streichbar machen kann.

Rasch trocknender und die Grundfarbe ersetzender Anstrichkitt. Nach J. Senft (D. R. P. Nr. 141 797) hat der nach vorliegendem Verfahren erhältliche Anstrichkitt vor den bisher gebräuchlichen Kitten den Vortheil, dass bei seiner Verwendung das Spachteln bez. Ueberziehen mit Kitt, wie es bei allen Lackir- oder Anstrichverfahren zur Zeit nothwendig ist und das viel Zeit und Geschick erfordert, völlig wegfällt. Zur Herstellung desselben werden folgende Bestandtheile in ungefähr den angegebenen Mengenverhältnissen gemischt: 25 Proc. Bleiweiss, 12,5 Proc. Silberglätte, 3,75 Proc. Schleiflack, 7,5 Proc. Knochenleim, 2,5 Proc. Terpentinöl, 2,5 Proc. Wasserglas, 10 Proc. Siccativ, 15 Proc. Bergkreide und 21,25 Proc. Wasser werden in einer Farbenreibmaschine zu breiiger Consistenz zerrieben. Das Gemenge kann beim Gebrauch beliebig mit Wasser verdünnt werden. Unter Schleiflack ist ein aus fossilen Harzen und Leinöl sowie Terpentinöl hergestellter Lack zu verstehen.

Asbestdachpappe wird nach M. Contellier (D. R. P. Nr. 141 760) durch Verkleben einer Asbestschicht mit Theerpappe erhalten. Zum Verkleben wird eine Masse aus Erdharzen, Lösungen von Kautschuk oder Leinöltrockenfirniss benutzt.

Apparat zum Besanden der Unterseite von Dachpappe von H. de Clercq (D. R. P. Nr. 142 962) besteht aus zwei durch eine schräg verlaufende Wand getrennten Behältern, von denen der eine mit einer Transportschnecke ausgestattet ist, die den Sand über die schräge Ueberlaufwand continuirlich in den zweiten Behälter befördert, in welchem mittels einer rotirenden Drahtbürste der Sand auf die Unterseite der über den zweiten Behälter hinweggeführten, frisch mit Theer getränkten Pappe geschleudert wird.

Den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffaufnahme der Oele prüfte W. Lippert (Z. angew. 1903, 365).

Daraus folgt, dass die Bleifirnisse im Gegensatz zu den Manganfirnissen von der Luftfeuchtigkeit nur in geringem Maasse beeinflusst werden, und zwar ganz unabhängig von ihrem Bleigehalt, dass aber im Allgemeinen eine Tendenz zum besseren Trocknen (Antrocknen) im trockenen Raume vorzuliegen scheint. Jedenfalls aber ist auch gleichzeitig festgestellt, dass die Luftfeuchtigkeit das Trocknen der Bleifirnisse nicht fördert.

Untersuchung von Leinöl. Nach B. Sjollema (Z. Unters. 1903, 631) ist ausser der Untersuchung mit dem Refractometer das Leinöl auf unverseifbare Substanzen und bei abnormen Refractometerzahlen auf den Gehalt an freien Fettsäuren zu prüfen. Die bei 15° und bei Natriumlicht ermittelten Refractometerzahlen schwankten bei 15 Leinölen aus verschiedenen Ländern zwischen 87 und 91,5. Durch die Anwesenheit von freien Fettsäuren wird die Refractometerzahl heruntergedrückt, und zwar entspricht einem Gehalte von 10 Proc. freien Fettsäuren eine Erniedrigung von etwa 1,5 Scalentheilen. Durch Oxydation des Leinöles wird die Refractometerzahl erhöht. Das durch Extraction mit Aether aus Leinkuchen gewonnene und bei 100° getrocknete Oel gibt daher keine brauchbaren Refractometerzahlen. Da Mischungen von Mineralölen und Harzölen mit pflanzlichen oder thierischen Fetten einen mit dem von Leinöl identischen Brechungsindex haben können, so muss auf unverseifbare Stoffe geprüft werden. Die Hübl'schen Jodzahlen schwanken bei 16 Leinölen zwischen 165 und 185°.

Oesterreichischer Terpentin. Nach A. Tschirch und G. Schmidt (Arch. Pharm. 1903, 580) besteht der Harzbalsam von Pinus Laricio Poiret aus:

I. Zwei freien Harzsäuren, von denen die eine amorph, die andere krystallinisch ist.

1. Durch Ausschütteln mit 1proc. Ammoncarbonatlösung: Laricopininsäure. Sie ist amorph und hat die Formel $C_{21}H_{30}O_3$.
2. Durch Ausschütteln mit 1proc. Natriumcarbonatlösung: Laricopinonsäure. Sie ist krystallinisch und hat die Formel $C_{20}H_{28}O_4$.

II. Einem ätherischen Oel, das schwer aus dem eigentlichen Harzkörper zu entfernen ist.

III. Einem Resen, das sich gegen Kalihydrat völlig indifferent verhält, aber nicht in analysenreiner Form zu erhalten war.

IV. Etwas Bitterstoff, Wasser und verunreinigende Substanzen.

In 100 Th. Harzbalsam sind enthalten:

Sodalösliche Bestandtheile	an Ammoncarbonat	25	Proc.
	an Natriumcarbonat	34	„
Sodaunlösliche Bestandtheile	ätherisches Oel . . . . etwa	35	„
	Resen	2	„
Wasser, Bitterstoff und verunreinigende Substanzen		etwa 3 bis 4	„

Tschirch gibt noch folgende:

Vergleichung der seither isolirten Harzsäuren der Coniferen.

Name der Säure	Schmelzpunkt °	Gefunden in Proc. C	Gefunden in Proc. H	Berechnete Formel	Directe Säurezahl	Verseifungszahl heiss
Mittels Ammoncarbonatlösung isolirte Harzsäuren.						
*Picipimarinsäure	130 bis 135	73,50	10,25	$C_{12}H_{20}O_2$	286,60	288,00
*Mancopalinsäure	175	68,41	8,37	$C_8H_{12}O_2$	397,60	397,60
*Mancopalensäure	100 bis 105	67,80	9,71	$C_8H_{14}O_2$	392,00	392,00
Palabieninsäure	110	75,30	9,34	$C_{13}H_{20}O_2$	187,99	235,50
*Kaurinsäure	192	71,95	9,25	$C_{10}H_{16}O_2$	330,40	334,60
*Canadinsäure	135 bis 136	77,33	11,95	$C_{19}H_{34}O_2$	191,82	191,80
*Piceapimarinsäure	130 „ 132	75,13	9,38	$C_{13}H_{20}O_2$	261,91	262,13
*Pimarinsäure	118 „ 119	75,77	10,02	$C_{14}H_{22}O_2$	251,54	255,27
Abieninsäure	114 „ 115	74,94	9,25	$C_{13}H_{20}O_2$	176,40	257,60
Laricopininsäure	75 „ 80	76,36	9,09	$C_{21}H_{30}O_3$	176,97	242,90
α-Abietinsäure	155	78,86	9,62	$C_{19}H_{28}O_2$	176,40	245,80
β-Abietinsäure	158	78,95	9,54	$C_{19}H_{28}O_2$	173,60	189,00
Beljiabieninsäure	113 bis 115	75,00	9,32	$C_{13}H_{20}O_2$	182,28	255,00
Mittels Sodalösung isolirte Säuren.						
*α-Mancopalolsäure	85 bis 90	70,35	10,63	$C_{10}H_{18}O_2$	325,50	330,40
*β-Mancopalolsäure	83 „ 88	70,39	10,46	$C_{10}H_{18}O_2$	322,50	330,00
α-Palabietinolsäure	90 „ 95	77,42	9,59	$C_{16}H_{24}O_2$	193,76	311,92
β-Palabietinolsäure	90 „ 95	77,22	9,53	$C_{16}H_{24}O_2$	190,40	299,04
*α-Kaurolsäure	81 „ 83	73,41	10,14	$C_{12}H_{20}O_2$	279,30	282,00
*β-Kaurolsäure	85 „ 87	73,27	10,11	$C_{12}H_{20}O_2$	278,10	283,40
*Silveolsäure	138	76,17	9,28	$C_{14}H_{20}O_2$	223,60	227,70
Canadolsäure	143 bis 145	79,22	9,74	$C_{19}H_{28}O_2$	191,85	328,38
Laricinolsäure	147 „ 148	79,35	9,74	$C_{20}H_{30}O_2$	190,40	395,92
Abietolsäure	145 „ 153	79,88	9,57	$C_{20}H_{28}O_2$	189,00	350,00
Laricopinonsäure	97	72,28	8,43	$C_{20}H_{28}O_2$	181,07	257,20
*γ-Abietinsäure	153 bis 154	79,05	9,77	$C_{19}H_{28}O_2$	182,00	183,40
*Pimarsäure	144 „ 146	79,43	9,95	$C_{20}H_{30}O_2$	185,66	185,97
*Piceapimarsäure	144 „ 145	79,46	9,95	$C_{20}H_{30}O_2$	192,02	191,01
Palabietinsäure	153 „ 154	79,10	9,89	$C_{19}H_{28}O_2$	182,00	320,88
α-Abietinolsäure	95 „ 96	77,34	9,55	$C_{16}H_{24}O_2$	218,40	285,60
β-Abietinolsäure	93 „ 94	77,15	9,44	$C_{16}H_{24}O_2$	217,00	266,00
α-Larinolsäure	80 „ 81	78,90	9,72	$C_{18}H_{26}O_2$	198,80	316,40
β-Larinolsäure	85 „ 86	78,67	9,68	$C_{18}H_{26}O_2$	196,00	302,40
*α-Canadinolsäure	95	78,55	10,59	$C_{19}H_{30}O_2$	199,89	200,70
*β-Canadinolsäure	95	78,64	10,59	$C_{19}H_{30}O_2$	197,79	198,83
*α-Piceapimarolsäure	95	79,79	11,65	$C_{25}H_{44}O_2$	165,62	165,53
*β-Piceapimarolsäure	94	79,55	11,69	$C_{25}H_{44}O_2$	165,08	165,31
*α-Pimarolsäure	90 bis 91	78,73	9,65	$C_{18}H_{26}O_2$	195,91	195,32
*β-Pimarolsäure	89 „ 96	78,81	9,57	$C_{18}H_{26}O_2$	196,44	198,85
*α-Silvinolsäure	unter 100	75,82	10,97	$C_{15}H_{26}O_2$	229,60	233,00
*β-Silvinolsäure	unter 100	75,01	10,90	$C_{14}H_{24}O_2$	243,60	250,60
*α-Picipimarolsäure	95 bis 96	78,23	10,38	$C_{18}H_{28}O_2$	200,00	200,00
*β-Picipimarolsäure	93 „ 94	78,56	10,80	$C_{18}H_{28}O_2$	205,50	207,00
Beljiabietinsäure	153 „ 154	79,26	9,83	$C_{19}H_{28}O_2$	182,00	333,20
α-Beljiabietinolsäure	95 „ 96	77,69	9,83	$C_{16}H_{24}O_2$	210,00	274,40
β-Beljiabietinolsäure	95 „ 96	77,67	9,85	$C_{16}H_{24}O_2$	210,00	257,00

Die mit einem Stern versehenen Säuren zeigen keine „Verseifungszahlen“.

Kautschuk u. dgl.

Zur Erzielung einer grösseren Haltbarkeit von gereinigtem Kautschuk während des Transports und des Lagerns wird nach Siller & Dubois (D. R. P. Nr. 139 076) der in Form von dünnen Blättern befindliche gereinigte Gummi in Pressen zu Blöcken zusammengepresst, um so den durch das Waschen sehr empfindlich gewordenen Gummi während des Transports oder Lagerns gegen Oxydation zu schützen.

Kaltvulcanisirmaschine. Nach E. Frankenberg (D. R. P. Nr. 144 188) ist der die Vulcanisirungsflüssigkeit (Schwefelkohlenstoff) aufnehmende Behälter mit seiner Eintauch- bez. Auftragwalze durch einen dicht schliesenden, abnehmbaren Deckel abgeschlossen, zum Zwecke, einem Verdunsten des Behälterinhalts und dem Austreten schädlicher, gefahrbringender Dämpfe vorzubeugen, sowie die Vulcanisirwirkung zu erhöhen.

Schutzgehäuse für Maschinen zum Kaltvulcanisiren von Gummiwaaren. E. Frankenberg (D. R. P. Nr. 144 802) beweckt, das Uebertreten der beim Betriebe von Maschinen zum Kaltvulcanisiren von Gummiwaaren sich entwickelnden schädlichen und gefahrbringenden Gase (des Schwefelkohlenstoffs) in den Arbeitsraum zu verhüten. Man hat bereits vielfach in der Technik zur Beseitigung schädlicher Dämpfe o. dgl. eine Umkleidung der betreffenden Anlage angeordnet unter Absaugung der Dämpfe o. dgl. mittels Gebläses oder eines Schornsteins. Hier besteht ein Theil der Wandungen dieses Schutzgehäuses aus luftdurchlässigem porösen (Webstoff, Wirkstoff, Filterstoff o. dgl.). Zum Absaugen der Dämpfe dient ein an das Gehäuse angeschlossener Schornstein. Die durchlässigen Behälterwandungen vermitteln einen angemessenen Druckausgleich, ohne dass erheblich starker Luftzug entsteht.

Vulcanisiren von Gegenständen aus Kautschuk u. dgl. Nach B. V. Wittenberg (D. R. P. Nr. 145 248) werden die Gummigegenstände bei beliebiger Temperatur zunächst zur Erzeugung von Poren einem Unterdruck und darauf einem Ueberdruck unterworfen, wodurch die Oberfläche dieser porösen Gegenstände dicht, fest und glatt wird. Bei der Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens sind zwei durch die Leitungen einer Saug- und Druckluftpumpe unter einander verbundene Vulcanisationsbehälter so vereinigt, dass gleichzeitig bei der erforderlichen Temperatur in dem einen Behälter jeder beliebige Ueberdruck und in dem anderen Behälter jeder beliebige Unterdruck erzeugt werden kann. Eine besondere Verbindungsleitung zwischen den beiden Vulcanisationsbehältern dient zur Circulation bez. Lüftung ohne Druckerhöhung oder Druckerniedrigung.

Vorrichtung zum Spannen von auf Trommeln herzustellenden Gummigegenständen u. dgl. Nach C. Stöckicht (D. R. P. Nr. 145 249) werden die freien Enden eines Spannbandes

durch eine unter Federwirkung stehende Kuppelung zusammengehalten, so dass beim Ausdehnen oder Zusammenziehen des umspannten Gegenstandes die Spannung der Vorrichtung nicht wesentlich geändert wird.

Verfahren zur Herstellung von Gummisaugern. Nach Schlesische Gummiwaarenfabriken Gustav Eichler (D. R. P. Nr. 141 210) wird eine nahtlose Gummiröhre, nachdem man derselben durch Stanzen o. dgl. die entsprechende Länge gegeben hat, an einem Ende geschlossen und dem geschlossenen Rohre auf einem Stempel die Saugerform ertheilt.

Verfahren zur Herstellung eines nahtlosen Gummischweissblattes. Nach Vereinigte Gummmiwaaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer (D. R. P. Nr. 137 217) werden die entsprechend geformten Modelle nach dem Eintauchen in Gummilösung in eine solche Lage gebracht, dass sich die Gummilösung in Folge des Abrinnens an der inneren Kante in dickerer Schicht sammelt, wodurch nach dem Trocknen eine Verstärkung der Kante erzielt wird.

Verfahren zur Herstellung von Kautschukschwämmen. Nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 142 659) wird gewöhnlicher oder in Lösung übergeführter Rohkautschuk mit Schwefel und wasserlöslichen Salzen vermischt und die Masse sodann vulcanisirt, worauf die Salze durch Auslaugen wieder entfernt werden.

Verfahren zur Herstellung homogener Mischungen von Kautschuk mit organischen Colloïden. Nach C. O. Weber (D. R. P. Nr. 138 511) werden zur Erzeugung homogener Gemenge aus Kautschuk und Viscoselösungen die letzteren zunächst mit solchen Stoffen, welche sich mit Kautschuk mischen, wie flüssigen, zähflüssigen, halbfesten oder plastischen Kohlenwasserstoffen, fetten Oelen im rohen, gekochten, geblasenen oder geschwefelten Zustande, thierischen und vegetabilischen Fetten, Harzen u. dgl. emulgirt. Vor der Mischung mit dem Kautschuk wird die Viscoseemulsion gelagert und zur Beseitigung der Verunreinigungen einem Waschprocess unterworfen.

Herstellung einer wasserdichten, plastischen Masse, die namentlich zum Wasserdichtmachen von Geweben geeignet ist. Nach Brüder Hansel (D. R. P. Nr 137 216) mischt man erweichten Kautschuk, Guttapercha, Balata und deren Abfälle sowie regenerirte Producte dieser Art mit wasserunlöslichen Seifen aus elaidirten oder nicht elaidirten Fetten oder Fettsäuren.

Herstellung eines Ersatzes für Guttapercha. Nach M. Frambach (D. R. P. Nr. 146 857) wird einer durch Vermischen von Kautschuk, Reismehl und Schellack oder Asphalt unter Zusatz von Lösungs- und Füllmitteln in bekannter Weise hergestellten Masse eine wässerige Agar-Agarlösung zugesetzt und diese Masse nach dem Verdunsten des Lösungsmittels vulcanisirt.

Herstellung von Golfbällen. Nach E. Kempfhall (D. R. P. Nr. 140 145) wird eine elastische Hohlkugel mit einer beim

Erkalten erhärtenden, flüssigen Masse gefüllt und dann mittels einer Schale aus Celluloid zusammengepresst. Hierbei kann in die elastische Hohlkugel eine grössere Menge flüssiger Masse gepresst werden, als dem Fassungsraum der Hohlkugel entspricht, so dass letztere ausgedehnt wird.

Verfahren zur Herstellung celluloidähnlicher Massen. Nach Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik (D. R. P. Nr. 140263) wird der bei der Celluloidherstellung verwendete Campher ganz oder theilweise durch folgende Stoffe ersetzt: Acetochlorhydrose, Glykosedibutyrat, Glykosedistearat, Glykosediweinsäure, Glykosetetraweinsäure, Glykosediacetat, Glykosetriacetat, Glykosepentacetat, Octacetyldiglykose, Pentacetyllävulose, Tetracetylmilchzucker, Laktoseweinsäure, Saccharosemonoacetat, Saccharosetetracetat, Saccharoseheptacetat, Saccharoseoctacetat.

Zur Herstellung von celluloidähnlichen Massen wird nach derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 140480) der bei der Celluloidfabrikation verwendete Campher ganz oder theilweise durch α- und β-Phenylnaphtalin, α- und β-Benzylnaphtalin, α- und β-Dinaphtyl, α- und β-Dinaphtylmethan ersetzt. — Nach dem ferneren (D. R. P. Nr. 140855) wird der für Celluloid erforderliche Campher theilweise durch Glykose, Lävulose und Laktose ersetzt.

Verfahren zur Herstellung celluloidähnlicher Massen. Nach Société Industrielle de Cellulose (D. R. P. Nr. 141310) wird plastisch gemachte Nitrocellulose mit gelatinirtem Dextrin vermischt. Die Gelatinirung der Nitrocellulose erfolgt mittels Amylacetat und Campher, die Gelatinirung des Dextrins durch Erhitzen mit Wasser auf 70 bis 80°.

Herstellung celluloidähnlicher Massen. Nach Zühl & Eisemann (D. R. P. Nr. 139589) wird der bei der Celluloidherstellung bisher verwendete Campher durch die Kohlensäureester des Phenols, der Kresole oder Naphtole ersetzt. — Nach dem ferneren (D. R. P. Nr. 140164) werden die analogen Verbindungen: Triphenylthiophosphat, Trikresylthiophosphat und Trinaphtylthiophosphat verwendet.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 142832) kommen an Stelle des Triphenyl-, Trikresyl- und Trinaphtylphosphats gemäss Pat. 128120 deren Halogensubstitutionsproducte zur Anwendung.

Fernerer Zusatz (D. R. P. Nr. 142971). Von den Campherersatzmitteln, die in der letzten Zeit aufgefunden wurden, sind es in erster Linie die Ester der Phosphorsäure, welche die Verbrennbarkeit der mit ihnen hergestellten celluloidartigen Massen in ganz merklicher Weise herabsetzen. Es ist nun gelungen, durch Einführung solcher Phosphorsäurederivate, die grössere Mengen Phosphorsäure enthalten, in die celluloidartigen Massen deren Verbrennung noch weiter herabzusetzen. Diese Verbindungen sind die gemischten Ester der Phosphorsäure, die sich durch Eintritt von Alkohol einerseits und Phenolen, Kresolen oder Naphtolen andererseits bilden. Die gemischten Phenolalkoholester der

Phosphorsäure stellen ölige bez. schmalzartige Producte dar, die sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck etwas zersetzen, im Vacuum dagegen ohne Zersetzung zur Destillation gebracht werden können. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton u. dgl. und sind unlöslich in Wasser. Die neuen Ester zeichnen sich gegenüber den Phenol-, Kresol- und Naphtolphosphaten noch dadurch vortheilhaft aus, dass sie die Nitrocellulose noch erheblich leichter zu lösen vermögen.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 144 648) wird Phenolester der Phosphorsäure durch Diphenyl-, Dikresyl- oder Dinaphtylphosphorsäureanilid bez. durch Phenyl-, Kresyl- oder Naphtylphosphorsäuredianilid ersetzt.

Herstellung celluloidähnlicher Massen. Nach H. E. Franquet (D. R. P. Nr. 138 783) wird den aus Nitrocellulose und Campher hergestellten Producten Caseïn beigemischt, welch' letzteres vorher mit Hilfe von Boraxlösung plastisch gemacht und entwässert wurde.

Verfahren zur Herstellung von Kämmen zur Haarpflege aus Celluloid der Rheinische Gummi- und Celluloidfabrik (D. R. P. Nr. 136 153) besteht darin, dass die Arbeit in zwei Stufen vorgenommen wird. Bei der ersten Stufe wird jede Veränderung der Molecularspannung ängstlich vermieden, es werden also die kegelförmig geformten Stücke durch Heraussägen oder Schneiden aus Tafeln oder durch Behobeln u. s. w. gewonnen.

Verfahren zur Herstellung von Kämmen aus Celluloid. Nach Angabe derselben Rhein. Fabrik (D. R. P. Nr. 142 923) wird die noch nicht getrocknete, frisch von der Maschine kommende Celluloidmasse ohne nochmalige künstliche Erwärmung in die Gestalt des herzustellenden Kammes gepresst. Hierbei kann gleichzeitig mit der Gestalt des Kammes die Zahnung endgültig gepresst werden.

Zur Herstellung von Metallglanz zeigenden Gegenständen aus Celluloid wird von derselben Rhein. Fabrik (D. R. P. Nr. 142 454) eine polirte transparente Celluloidfolie fest um eine Einlage gewickelt, ohne dass die Celluloidlagen sich körperlich mit einander verbinden. Zur Erzielung bestimmter Metallglanzeffecte werden gefärbte Celluloidfolien in Anwendung gebracht.

Die Form zum Pressen oder Blasen von Celluloid wird nach J. Mendelsohn (D. R. P. Nr. 137 891) aus Holz hergestellt. Diese Holzformen sind billiger als die bisherigen Metallformen und haben den Vortheil, dass sie ohne Vorheizung zum Pressen oder Blasen der Celluloidkörper verwendet werden können, weil das Holz in Folge seines schlechten Wärmeleitungsvermögens dem eingelegten Celluloidkörper Wärme nicht zu entziehen vermag.

Zur Herstellung von Celluloidösen wird nach F. Koch (D. R. P. Nr. 138 006) eine zweckmässig vorgelochte Celluloidplatte zwischen Platten derartig erwärmt und unter Druck gesetzt, dass das Material aus der Scheibe entgegengesetzt zur Richtung des aus-

geübten Druckes in die durch die Druckplatten gebildete Oesenform emporsteigt.

Herstellung von Celluloidösen. Nach F. Koch (D. R. P. Nr. 138 571) erfolgt die Ausstanzung der Celluloidplatte vor ihrer Pressung durch die Dorne, um welche herum die Oesen gebildet werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 138 572) wird die gelochte Mittelplatte aus einem einheitlichen Stück hergestellt. Zur Entfernung der Oesen aus ihr wird eine Reihe von Dornen benutzt, welche einen grösseren Durchmesser als die innere Höhlung der Oesen besitzen.

Zur Herstellung von Nachbildungen echter Muschelperlen werden nach Sachse & Cp. (D. R. P. Nr. 140 521) Hohlkörper aus Celluloid an der Innenfläche mit Fischsilber bekleidet. Gegenüber Glas soll Celluloid den Vortheil bieten, dass die Nachbildung einen den natürlichen Perlen eigenthümlichen matten Glanz aufweist.

Herstellung von durchsichtigen Massen aus Caseïn. Nach Vereinigte Gummiwaaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer (D. R. P. Nr. 141 309) werden zum Klären von Caseïnlösungen an Stelle der gemäss Pat. 115 681 zu diesem Zweck benutzten Aetzalkalien kohlensaure Alkalien verwendet.

Zur Darstellung durchsichtiger plastischer Massen wird nach A. Luft (D. R. P. Nr. 140 552) die vornehmlich durch Condensation von Formaldehyd mit Phenol hergestellte spröde und undurchsichtige Masse in passenden Lösungsmitteln, wie Aceton, Alkohol, Glycerin, organischen Säuren u. dgl., aufgelöst und hierauf am zweckmässigsten in Formen vergossen, eingedickt und getrocknet. Um den Härtegrad der Masse zu erhöhen, kann man zur Lösung der Masse event. ein Gemisch von Formaldehyd und Glycerin benutzen, während zur Erhöhung der Plasticität Stoffe wie Campher, Kautschuk u. s. w. zugesetzt werden können.

Verfahren zur Herstellung elastischer Formstücke. Nach H. Loewy (D. R. P. Nr. 140 611) werden die durch Behandlung von fetten Oelen mit Schwefel oder Chlorschwefel erhaltenen Massen vor ihrer Erstarrung in die dem jeweiligen Gebrauchszwecke entsprechenden Formen gegossen.

Herstellung von Schmuckgegenständen aus aufgeblähter Gelatine. Nach H. A. Poussole (D. R. P. Nr. 145 778) werden die aus farbloser, farbiger oder perlmutterartiger Gelatine ausgeschnittenen, der Gestalt des herzustellenden Gegenstandes entsprechenden Blättchen und gleichzeitigem Hin- und Herbewegen so lange erwärmt, bis sich die Blättchen durch Blasenbildung aufblähen und trocknen, spröde und durchsichtig werden, worauf sie allmählich abgekühlt werden.

Hornabfälle werden nach J. G. Bierich (D. R. P. Nr. 146 270) durch Waschen und nachfolgende Trocknung einer ersten Mahlung unterzogen und sodann über ein Sieb von mindestens sechs Maschen

auf den laufenden Centimeter geführt, wobei zugleich Magnete etwaige Eisentheilchen entfernen. Alsdann wird das gesiebte Gut ein zweites Mal zwischen Kunststeinen gemahlen, die dem Verschleiss wenig oder gar nicht unterworfen sind.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Torf und anderen Faserstoffen. Nach Reif & Cp. (D. R. P. Nr. 145 251) werden dem fortwährend bewegten Faserstoff die flüssigen oder die Lösungen fester Bindemittel, im besonderen Theer oder Gemenge desselben mit Oel und Harz, unter hohem Druck als feiner nebelförmiger Staub eingepresst und nach Erforderniss durch gleichzeitig oder nachträglich in gleicher Weise zugeführte Oxydationsmittel in festen Zustand übergeführt. Die Faser wird dadurch unter Verwendung der kleinstmöglichen Menge von Bindemitteln bez. Oxydationsstoffen mit einem äusserst dünnen, eben zur Verbindung der Fasern genügenden Ueberzug von Bindemitteln versehen.

Zur Herstellung einer Masse zum Ausfüllen hohler Bremsklötze werden nach F. Schubert (D. R. P. Nr. 143 313) 3 Th. Asphalt und 2 oder mehr Th. Gips mit 1 Th. Kernledermehl, 3 Th. Quarz und 1 Th. Schellack zu einem Brei verkocht.

Der Milchsaft von Asclepias syriaca L. hat nach J. Marek (J. prakt. 68, 385 u. 449) zur Blüthezeit derselben eine Dichte von 1,0278 bis 1,0352. Sein wässeriger Theil wird durch Mikroorganismen zersetzt, wobei sich aus dem Milchsafte eine weisse, käsige Masse ausscheidet. Beim Erwärmen coagulirt der Milchsaft. Wird er mit viel Wasser versetzt, so scheidet sich aus ihm ebenfalls ein weisser, käsiger Niederschlag ab, der beim Zusammenpressen eine etwas zähe Masse bildet. Der Trockenrückstand des Milchsaftes betrug etwa 17 Proc. Darin befinden sich 6 Proc. wasserlöslicher und etwa 11 Proc. in Wasser unlöslicher Substanzen, die sich aber bis auf etwa 1 Proc. in Aether lösen. Von den restlichen 10 Proc. entfallen auf den reinen Kautschuk etwa 1,5 Proc. und auf die im kochenden 98proc. Alkohol löslichen Substanzen etwa 8,3 Proc. Die letzteren bestehen hauptsächlich aus zwei Gruppen von Substanzen. — Die eine Gruppe ist in heissem 95proc. Alkohol nur wenig löslich, in kaltem (95proc. Alkohol) aber fast unlöslich. Die zweite Gruppe enthält Körper, die in heissem, bez. kaltem 95proc. Alkohol ziemlich löslich sind. In die erste Gruppe gehören hauptsächlich zwei Ester, wovon der eine ein Essigsäure-, der zweite ein Buttersäureester ist. Diesen kommen die rationellen Formeln $C_{30}H_{49} . C_2H_3O_2$ bez. $C_{28}H_{45} . C_4H_7O_2$ zu. In die zweite Gruppe gehören auch Ester der Buttersäure (vorwiegend) und der Essigsäure (oder vielleicht zum geringen Theil auch noch Ester anderer Säuren). Diese Ester haben aber eine geringere Zahl Kohlenstoffatome als die der ersten Gruppe. Jene wurden aber in nicht genügend reinem Zustande isolirt. Dennoch ist es ziemlich wahrscheinlich, dass man es hier hauptsächlich mit den Estern von den empirischen Formeln: $C_{28}H_{46}O_2$, $C_{26}H_{48}O_2$, $C_{24}H_{40}O_2$ (bez. $C_{25}H_{38}O_2$) event. $C_{20}H_{34}O_2$ zu thun hat.

Das Alban der Guttapercha untersuchte A. Tschirch (Arch. Pharm. 1903, 481.) Ordnet man die bis jetzt untersuchten Bestandtheile nach ihrem Kohlenstoffgehalt, so erhält man folgende Reihe.

	C	H	O	Schmelzp.	
Gutta	88,18	11,75	—	—	amorph
Albanan	86,07	10,57	3,36	61°	Nadeln
Krystallalban	84,74	9,41	5,85	228°	Blättchen
Sphaeritalban a)	82,52	10,05	7,43	152°	Sphaerite
„ b)	82,17	10,44	7,39	152°	„
Isosphaeritalban	82,27	10,28	7,45	142°	Nadeln
Fluavil (Obach)	80,79	11,00	8,21	—	amorph
„ (Oesterle)	77,73	10,11	12,16	82 bis 85°	„

Entsprechend: Gutta . . . . . . $C_{30}H_{48} = (C_{10}H_{16})_3$,
Albanan . . . . $C_{30}H_{44}O$,
Sphaeritalban . . $C_{30}H_{44}O_2$.

Das Krystallalban $C_{19}H_{28}O$ oder $C_{20}H_{30}O$ steht vorläufig abseits. Anscheinend liegen hier Oxypoly-Guttaterpene vor.

Kautschukarten geben nach C. Harries (Ber. deutsch. 1903, 1937) durch Behandeln mit Salpetrigsäure die Verbindung $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$. Guttapercha und Balata geben anscheinend ein anderes Nitrosit. — Zur Untersuchung von Kautschukpräparaten wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: Es wurden 4,15 g der Probe mit 150 cc über Natrium getrocknetem Benzol 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäss stehen gelassen, darauf in die aufgequollene Masse N_2O_3 (über P_2O_5 getrocknet) bis zur Sättigung eingeleitet und diese Operation während 2 Tagen etwa 3mal wiederholt. Darauf ist die Kautschukmasse zu einer hellrothen, pulverigen Substanz zerfallen, der Schwefel bleibt vollständig im Benzol gelöst. Die ungelöste Substanz wurde auf ein gewogenes Filter gebracht und mit Benzol ausgewaschen. Das Filter sammt Niederschlag wurde im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; hierbei ergab sich seine Menge zu 6,25 g. Von diesen wurden 6,16 g mit Aceton auf einem gewogenen Filter extrahirt und der Rückstand wieder getrocknet; das Gewicht betrug 3,74 g, also bezogen auf 6,25 g = 3,79 g. Die Differenz 6,25 bis 3,79 beträgt 2,46 g, welche Menge als Nitrosit anwesend war, dies ergibt bei Annahme der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_7$ 1.158 g $C_{10}H_{16}$, also sind demnach 27,90 Proc. Kautschuk zugegen.

Zur Untersuchung von Kautschuk und Kautschukwaaren empfiehlt C. O. Weber (Ber. deutsch. 1903, 3103) die Behandlung mit Stickstoffdioxyd, welches durch Erhitzen von Bleinitrat gewonnen wird. Das entwickelte Gas wird zunächst durch einen mit glasiger Phosphorsäure beschickten Trockencylinder und von diesem

direct in die benzolische Lösung des gewogenen Rohkautschuks geleitet. Es ist nicht erforderlich, dass der Kautschuk völlig homogen gelöst ist. Das Einleiten des Gases wird unterbrochen, sobald die Lösung eine tief rothbraune Farbe angenommen hat. Das Reactionsproduct wird sodann etwa 1 Stunde stehen gelassen und bildet nun eine zusammenhängende, intensiv gelbe, aber äusserst leicht zerreibliche Masse, deren Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_{10}H_{16}N_2O_4$ ausgedrückt wird. Das Benzol wird durch ein Filter abgegossen und etwa auf das Filter gelangte Theile der Substanz in die Flasche zurückgebracht, die sodann liegend bei etwa 50° getrocknet wird. Nach erfolgter Trocknung wird der Inhalt der Flasche mit Aceton übergossen, worauf fast momentan vollständige Lösung eintritt; doch empfiehlt es sich der Sicherheit halber, einige Minuten auf dem Wasserbade zu erhitzen. Bei kurzem Stehen der so erhaltenen, tief gelben Lösung scheidet sich ein grauer Schlamm ab, der aus den in dem Kautschuk enthaltenen Mineralbestandtheilen und Eiweisskörpern besteht. Die Lösung wird nun durch ein gewogenes Filter filtrirt, das Unlösliche auf das Filter gebracht, Letzteres mit warmem Aceton gewaschen, getrocknet und gewogen. Sodann werden das Filtrat und die Waschflüssigkeit in etwa das 8fache Volumen Wasser gegossen, worauf sich das Stickstoffdioxydderivat des Reinkautschuks als ein feinflockiger, leuchtend gelber Niederschlag ausscheidet. Derselbe wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit lauwarmem Wasser gewaschen, bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und sodann gewogen. Derselbe enthält 59,65 Proc. Kautschuk, doch entspricht für technische Zwecke die Zahl 60 allen Anforderungen. — Man erhält auf diese Weise durch directe Wägung das Gewicht des vorhandenen Reinkautschuks, und in dem unlöslichen Rückstand kann man das vorhandene Eiweiss nach der Kjeldahl'schen Methode bez. die Mineralbestandtheile durch directe Veraschung des gesammten Filterinhaltes bestimmen. Der Harzgehalt des Rohkautschuks wird in der bisherigen Weise durch Extraction des Musters mit Aceton ermittelt. Es ist rathsam, dies stets an der gewogenen Kautschukprobe auszuführen, diese sodann nach erfolgter Extraction im Leuchtgasstrom zu trocknen und darauf zum Zweck der Kautschukbestimmung in Benzol zu lösen, da die meisten, wenn nicht alle, Kautschukharze mit Stickstoffdioxyd ebenfalls acetonlösliche Producte liefern. — Die Analyse vulcanisirter Kautschukwaaren ist vielfach eine sehr complicirte Aufgabe, welche bisweilen eine sehr grosse Zahl von Einzelbestimmungen erfordert, dass die Kautschukwaaren neben Kautschuk stets Schwefel und Chlor, sehr häufig eine mehr oder weniger grosse Zahl organischer Beimengungen und fast stets organische Füll- oder Farb-Materialien enthalten. In vielen Fällen ist die allerwichtigste Zahl in einer Kautschukanalyse die an den Kautschuk gebundene Menge Schwefel, bez. Schwefel und Chlor, wenn die betreffenden Kautschukwaaren kalt (mit Chlorschwefel) vulcanisirt wurden. — Die Entfernung und Bestimmung der organischen Beimengungen lässt sich mittels Aceton ausführen, das

gleichzeitig überschüssig vorhandenen Schwefel löst, während die acetonunlöslichen Factis sich nach Henriques'Methode mittels alkoholischer Natronlauge genau bestimmen lassen. Nunmehr bleibt im Allgemeinen nur die Mischung von vulcanisirtem Kautschuk und Mineralbestandtheilen zurück. Es wird also zunächst das Muster mit Aceton extrahirt und im Extract freie, fette Oele, Mineralöle, Theeröle, Paraffin, Harze und freier Schwefel auf bekannte Weise ermittelt. Sodann wird das extrahirte Muster im Leuchtgasstrom getrocknet und gewogen, zweimal mit alkoholischem Normalnatron extrahirt, durch kochendes Wasser neutral gewaschen, wieder im Leuchtgasstrom getrocknet und sodann gewogen. Der Gewichtsverlust gibt die anwesenden Factis. Nunmehr wird das Muster in trockenes Benzol eingetragen und mit Stickstoffdioxyd behandelt. Nach etwa 15 Minuten langem Einleiten des Gases zeigt sich das Benzol mit demselben gesättigt, und die vulcanisirte Kautschuksubstanz ist dann zumeist vollständig in eine flockige, bisweilen sogar schleimige Masse verwandelt. Das Ganze wird nun etwa 1 Stunde der Ruhe überlassen, worauf das Benzol möglichst vollständig durch ein Filter abgegossen wird. Der Flascheninhalt wird sodann mit wenig Benzol nachgewaschen und etwa auf das Filter gelangte Theile in die Flasche zurückgebracht, die sodann bei etwa 50° getrocknet wird. Nach erfolgter Vertreibung des Benzols wird der Inhalt der Flasche in Aceton gelöst, was je nach Umständen wenige Secunden bis zu 2 Stunden erfordert. Ist richtig gearbeitet worden, so erhält man eine klare, intensiv bräunlich-gelbe Acetonlösung, aus der sich die freien Mineralsubstanzen rasch vollkommen abscheiden. Eine Ausnahme hiervon tritt nur bei Anwesenheit von Goldschwefel, Zinnober und Zinksulfid ein, indem diese Sulfide, anscheinend colloïdal gelöst, zum grossen Theil in dem Aceton bleiben und auch mit diesem durch das Filter gehen. Deren Abscheidung gelingt aber leicht, wenn man der unter diesen Umständen trüben Acetonlösung eine geringe Menge von in Aceton gelöstem Rhodanammonium zusetzt. — Die Acetonlösung wird nunmehr durch ein gewogenes Filter filtrirt, die Mineralbestandtheile auf das Filter gebracht und mit warmem Aceton nachgewaschen. Das Filter wird sodann getrocknet und das Gewicht der Mineralsubstanzen ermittelt. Liegt eine Mischung von verschiedenen Mineralsubstanzen vor, so ist diese nunmehr natürlich der qualitativen und quantitativen Analyse nach bekannten Methoden zugänglich. — Die mit der Waschflüssigkeit vereinigte Acetonlösung wird durch Eingiessen in Wasser gefällt. Merkwürdiger Weise tritt jedoch bei Verarbeitung von vulcanisirtem Kautschuk nicht die erwähnte feinflockige Fällung ein, sondern es scheidet sich das Stickstoffdioxyd-Additionsproduct als ein dickes, gelbes Oel aus, das nur sehr schwierig zum Erstarren zu bringen ist. Dies lässt sich jedoch vermeiden durch Eingiessen der Acetonlösung in eine nicht mehr als 10proc., wässerige Lösung von Chlorammonium. Nach erfolgter Fällung wird durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, bei 90° getrocknet und sodann gewogen. — Das so erhaltene Product ist aber

nicht einfach das früher beschriebene Additionsproduct, $C_{10}H_{16}N_2O_4$, sondern enthält, wenn dasselbe heiss vulcanisirten Kautschukwaaren entstammt, auch noch Schwefel, und wenn es kalt vulcanisirten Kautschukwaaren entstammt, Schwefel und Chlor, so dass seine Zusammensetzung im ersten Fall durch $C_{10}H_{16}N_2O_4 . S_{\frac{1}{n}}$, im zweiten Fall durch $C_{10}H_{16}N_2O_4 . S_{\frac{1}{n}}Cl_{\frac{1}{n}}$ ausgedrückt werden muss. Die vorhandenen Beträge von Schwefel, bez. Schwefel und Chlor, procentisch auf die vorhandene Menge von Reinkautschuk berechnet, geben die als „Vulcanisationscoëfficient" bezeichneten Zahlen. Zur Feststellung einerseits dieser Zahlen, aber andererseits natürlich auch zur Ermittelung des Gehaltes an Reinkautschuk, ist es erforderlich, die in dem erhaltenen Stickstoffdioxyd-Additionsproduct enthaltenen Mengen von Schwefel, bez. Schwefel und Chlor zu bestimmen und in Abzug zu bringen, worauf aus dem Gewicht des um die entsprechenden Beträge verminderten Additionsproductes sich die vorhandene Menge von Reinkautschuk sofort berechnen lässt. — Die Bestimmung des Schwefels wird vorgenommen, indem das ganze Additionsproduct sammt dem Filter mit concentrirter Salpetersäure in einer kleinen Schale auf dem Wasserbade oxydirt wird. Die oxydirte Masse wird zu Sirup eingedampft, nochmals mit etwa 10 cc rauchender Salpetersäure behandelt und zur Trockne verdampft. Es werden sodann 5 cc einer gesättigten Lösung von Natriumacetat zugesetzt und die Masse nochmals zur Trockne verdampft. Das Schälchen wird sodann vorsichtig über der freien Flamme erhitzt und der kohlige Inhalt mit möglichst wenig Salpeter oxydirt, worauf die Bestimmung der Schwefelsäure in der üblichen Weise vorgenommen wird. — Enthält das Additionsproduct Schwefel und Chlor (von der Kaltvulcanisation), so wird dasselbe in zwei annähernd gleiche Theile von bekanntem Gewicht zerlegt. In dem einen Theil wird der Schwefel, wie angegeben, in dem zweiten Theil das Chlor nach Carius bestimmt, natürlich unter Umrechnung der gefundenen Beträge auf das Gesammtgewicht der Substanz. — Es gestattet also diese Methode auf diese Weise eine äusserst genaue Bestimmung des Vulcanisationscoëfficienten eines Kautschukfabrikates, eine Bestimmung, die nach den bisherigen Methoden der Kautschukanalyse häufig absolut unmöglich war.

Chemie des Kautschuks. C. O. Weber (Ber. deutsch. 1903, 3108) untersuchte den frischen Milchsaft von Castilloa elastica. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt auch nach anhaltendem, kräftigem Schütteln eine grosse Zahl kleiner, knötchenartiger Aggregate, etwa von der Grösse eines Stecknadelkopfes, bestehen. Wie sich bei der mikroskopischen Untersuchung einer derartig verdünnten Milch zeigt, scheint der Grund der Erscheinung in dem Umstand zu liegen, dass die in der Milch suspendirten Kautschukkügelchen fast nie getrennt vorkommen, sondern stets in Gruppen zusammenhängen oder kettenartige Gebilde nach Art der Streptokokken bilden. Beim Erhitzen der mit Wasser verdünnten Milch wird eine vollkommen homogene, durchaus knötchenfreie

und von thierischer Milch nicht zu unterscheidende Flüssigkeit gewonnen. Das Merkwürdige dieser Thatsache liegt in dem Umstande, dass Erhitzen zum Sieden ein fast für alle Arten von Kautschukmilch anwendbares, obgleich nicht empfehlenswerthes Coagulationsverfahren ist, was sich aus dem Umstand erklärt, dass die Kautschukmilch fast aller Kautschukbäume nicht unbedeutende Mengen von Eiweisskörpern enthält. Dies ist thatsächlich auch für die Milch der Castilloa gültig, in der es gelang etwa 7 Proc. derselben nachzuweisen. Trotzdem tritt beim Kochen der frischen, von Kautschuk durch Centrifugiren befreiten wässerigen Flüssigkeit der Milch erst nach längerer Zeit eine immer nur sehr theilweise Ausfällung der Eiweisskörper ein. Durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure entsteht jedoch dann sofort ein voluminöser Niederschlag in grosser Menge. Bemerkenswerth ist, dass beim Stehen der wässerigen Flüssigkeit, natürlich auch der gesammten Kautschukmilch, dieselbe sich rasch gelbbraun färbt und schon nach einigen Stunden schwarzbraun und völlig undurchsichtig wird. Die hierbei vor sich gehende Veränderung ist aber auch an dem Verhalten der Milch bez. der wässerigen Flüssigkeit zu bemerken, indem sich aus beiden nunmehr beim Erhitzen zum Sieden das ganze Eiweiss (bei der Kauschukmilch unter gleichzeitiger Coagulation des Kautschuks) vollständig abscheidet. Diese Verfärbung wird durch eine in der Milch enthaltene Oxydase bewirkt, da die frische Milch auf Jod-Stärkepapier eine intensive Bläuung hervorruft. Die Verfärbung verwandelt die unverdünnte Milch rasch in eine fast theerartig aussehende, schwarze Masse und ist fast ausschliesslich für die Farbe des Castilloakautschuks des Handels verantwortlich. — Allgemein findet sich in der Kautschukliteratur die Angabe, dass die Kautschukmilch Tannin enthält, was aber nicht der Fall ist. Vielmehr besteht nicht der geringste Zweifel, dass die sog. Coagulation des Kautschuks lediglich in der Coagulation des in der Milch vorhandenen Eiweisses besteht, worauf sodann das sich ausscheidende Eiweiss die in der Milch suspendirten Kautschukkügelchen mechanisch mit niederreisst. Durch Centrifugiren von der wässerigen Eiweisslösung getrennter Kautschuk bildet eine dicke, rahmartige Masse, die coalescirbar, aber nicht coagulirbar ist. — Bei Untersuchung der Kautschukmilch unter dem Mikroskop zeigte sich, dass die in derselben schwebenden Kügelchen von einer sehr dünnen Eiweisshülle umgeben sind, dass diese Hülle aber nicht Kautschuk, sondern eine ölartige, flüssige Substanz einschliesst. Aether löst keine Spur von Kautschuk; sind daher die in der Kautschukmilch schwebenden Kügelchen Kautschuk, so sollte die Ausschüttelung derselben mit Aether resultatlos verlaufen; bestand jedoch der flüssige Inhalt dieser Kügelchen aus einer Substanz, die, etwa durch Polymerisation, Kautschuk bildet und die daher in ihrer Natur dann den olefinischen Terpenen nahe stehen musste, so war zu erwarten, dass dieselbe in Aether leicht löslich ist und sich daher aus der Milch ausschütteln lässt. Zur Ausführung des Versuches wurde 1 *l* der Milch in einem grossen Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt; es zeigte sich, dass

die Ausschüttelung in wenigen Secunden absolut vollständig war. Der Aether schied sich rasch und vollständig über der nunmehr ganz wasserhellen, wässerigen Flüssigkeit ab. Letztere wurde abfliessen gelassen, die völlig klare ätherische Lösung über Natriumsulfat 24 Stunden im Dunkeln behufs Trocknung stehen gelassen und endlich durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Auf diese Weise wurde eine wasserhelle, ätherische Lösung erhalten, die sehr dünnflüssig war und beim Verdunsten 28 Proc. eines dicken, öligen Rückstandes hinterliess, der, besonders unter dem Einfluss des Lichtes, sehr rasch zäher und schon nach kaum zwei Stunden vollkommen fest wurde. Nunmehr zeigte er alle Eigenschaften des Kautschuks und erwies sich in dieser Form in Aether als absolut unlöslich; dagegen konnte er gerade wie Kautschuk mit Benzol in Lösung gebracht werden. In Anbetracht dieser Beobachtungen und in Berücksichtigung der Thatsache, dass schon 20proc. Kautschuklösungen halbfeste Gallerten sind, kann kein Zweifel herrschen, dass die ätherische Lösung keinen Kautschuk enthält. Es gelang in folgenden Versuchen bis zu 43proc. Lösungen dieser Art zu erhalten, die vollkommen dünnflüssig und leicht filtrirbar waren. Im Dunkeln an einem möglichst kühlen Ort aufbewahrt, halten sich diese Lösungen anscheinend völlig unverändert während mehrerer Wochen, doch scheint die Haltbarkeit derselben sehr von der Abwesenheit von Feuchtigkeit in dem Aether abzuhängen. Im längsten Falle halten sich die Lösungen während ungefähr 5 Wochen. Sobald dieselben erst anfangen, dickflüssig zu werden, schreitet diese Veränderung sehr schnell weiter, und schon nach 2 Tagen ist der Inhalt der Flasche dann in eine fast wasserklare Gallerte von ausserordentlicher Festigkeit und Zähigkeit verwandelt. Setzt man nach dem Sprengen der Flasche diese Gallerte an einem kühlen Orte der Luft aus, so verdunstet der Aether allmählich, und nach einigen Tagen erhält man so eine glasige, fast durchsichtige Masse, die in hervorragendem Grade alle Eigenschaften eines guten Kautschuks besitzt. — Durch Erhitzen der ätherischen Lösung zum Sieden am Rückflusskühler scheint es nicht möglich zu sein, die Polymerisation des in dem Aether gelösten Oeles zu Kautschuk zu bewirken. Wird einer frischen ätherischen Lösung eine Spur von Salzsäure haltendem Aether oder Ameisensäure zugesetzt, so tritt schon nach wenigen Secunden lebhaftes Sieden des Aethers ein, das rasch in ein explosionsartiges Aufkochen übergeht, wobei die ganze Masse zu einem mächtig aufgetriebenen, schwammartigen Gebilde erstarrt, das im Moment des Erstarrens eine Temperatur von 61° aufweist. Da die Hohlräume dieses Schwammes mit Aetherdampf gefüllt sind, so fällt derselbe beim Abkühlen natürlich rasch zu einer mehr oder weniger gleichförmigen Masse zusammen, die nach dem vollständigen Verschwinden des Aethers völlig identisch mit dem durch allmähliche Polymerisation entstandenen Product befunden wurde und die ebenfalls einen sehr hochklassigen Kautschuk darstellt. Bei der Extraction des auf diese Weise gewonnenen Kautschuks mit Aceton wurden etwa 3 Proc. einer harzartigen Masse erhalten, die sich

vor dem aus dem Castilloa-Kautschuk des Handels erhältlichen Harz nur durch ihre fast vollständige Farblosigkeit auszeichnete, die also zweifelsohne einfach zusammen mit der öligen Muttersubstanz des Kautschuks aus der Kautschukmilch ausgeschüttelt worden war und schwerlich als ein Nebenproduct der Polymerisation dieser Substanz zu Kautschuk betrachtet werden kann. Die Analyse des mit Aceton extrahirten Kautschuks ergab C 87,89, H 11,80. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die auf die angegebene Art erhaltenen Producte einen ausserordentlich reinen Kautschuk darstellen. Damit erscheint erwiesen, dass Kautschuk als solcher nicht in der Kautschukmilch präexistirt, sondern aus einer in letzterer emulgirten Substanz von der Consistenz eines dünnen Oeles durch Polymerisation entsteht. — Auf welche Weise die verschiedenen, von den Eingeborenen bei der Kautschukgewinnung angewandten Verfahren der „Coagulation“ zur Polymerisation des Kautschuks führen, ist hiermit noch nicht erklärt. Beim Räuchern des Parakautschuks dürfte die Polymerisation wahrscheinlich durch die in dem Rauch enthaltene Essigsäure und phenolartigen Körper bewirkt werden, und dieselbe Erklärung wird auch wohl für alle die Coagulationsverfahren anzunehmen sein, bei denen die Anwendung saurer Pflanzensäfte (wie Bossanga) eine Rolle spielt. Es wurde bereits erwähnt, dass die mikroskopische Untersuchung der Kautschukmilch zeigt, dass jedes der in ihr suspendirten Oelkügelchen von einer dünnen Eiweisshülle umgeben ist. Wird dieselbe durch einseitigen Druck auf das Deckglas gesprengt, so tritt die Flüssigkeit aus und erleidet sodann rasch Coagulation, das heisst in diesem Falle Polymerisation. Es möchte also hiernach scheinen, dass die fragliche Polymerisation schon durch Druck oder Reibung eintritt. Es deutet darauf auch der Umstand hin, dass durch 24stündiges Stehenlassen der mit etwa dem 5fachen Vol. Wasser verdünnten Castilloamilch die in derselben enthaltenden Oelkügelchen sich als ein dicker Rahm auf der Oberfläche abscheiden, so dass die darunter stehende wässerige Flüssigkeit leicht und vollständig abgezogen werden kann. Die hinterbleibende Masse ist zähflüssig und wird schon durch kurzes Kneten oder Rühren fest genug, um auf einem der in der Kautschukindustrie als Waschmaschinen bekannten Walzenpaare in einem Strom Wasser weiter bearbeitet zu werden. Zunächst wird die Kautschukmasse durch die Walzen geführt, etwa wie gewöhnlicher Brotteig dies thun würde, das heisst, ohne den quetschenden und reissenden Walzen den geringsten Widerstand zu bieten. Das ausgewalzte Blatt ist ohne jede Festigkeit und muss mit der flachen Hand von den Walzen abgenommen werden, da es bei Unterstützung mit nur einem Finger schon unter seinem eigenen Gewicht durchreisst. Wird mit dieser Walzoperation jedoch kurze Zeit fortgefahren, so tritt plötzlich ein Punkt ein, bei dem die Walzen mit einem hörbaren Knack ihre Lager gegen die Stellschrauben der Maschine drücken und im selben Moment fängt das durch die Walzen gehende Kautschukblatt an, das für durch die Waschmaschine gehenden Kautschuk so sehr charakteristische, zischende

und knirschende Geräusch hören zu lassen. Es zeigt sich gleichzeitig, dass der nunmehr aus den Walzen kommende Kautschuk sich erheblich erwärmt hat und ferner auch die denselben auszeichnende Festigkeit und Zähigkeit gewonnen hat. Es ist also offenbar, dass bei dieser Behandlung die Polymerisation auf den Waschwalzen, also unter dem Einfluss rein mechanischer Behandlung, erfolgte.

Das Färben von Perlmutter, Steinnuss, Elfenbein und Horn beschreibt B. Setlik (Färbz. 1903, 381). Perlmutter wird gereinigt und mit Benzin entfettet. Das Färben von Perlmuttergegenständen geschieht am besten in kalten oder 50 bis 60° warmen Bädern. Die Aufnahmefähigkeit der Perlmutter für Farbstoffe hängt von der Art der Perlmutter und des Farbstoffs ab. Manche Farbstoffe, wie z. B. Chrysoïdin, färben fast augenblicklich, andere, wie Chinolin und Tartrazin, färben nach längerem Stehen nur sehr schwach. Gerade die Perlmutter mit hohem Glanz färbt sich am schwierigsten. Da beim Färben von Perlmutter der Perlmutterglanz nicht verdeckt sein soll, genügt es gewöhnlich, dass der Farbstoff sich nur an feinen Rissen, Spalten, zwischen und unter den Blättchen sich ablagert, was unter der Lupe bei 20facher Vergrösserung ersichtlich ist. Die organische Substanz färbt sich gewöhnlich zuerst, und der mineralische Bestandtheil später; verbindet er sich mit manchen Farbstoffen zu Lacken, so werden gewöhnlich matte Töne erzielt und das Farbenspiel zu wenig gedeckt. Man kann die Perlmutter mit Farbstoff in wässeriger oder in alkoholischer Lösung und mit gefärbten durchsichtigen Lacken färben. — Man färbt das Perlmutterschwarz, indem man die fertig polirte Waare in eine Lösung von 40 g salpetersaures Silberoxyd auf 1 *l* Ammoniak einige Tage liegen lässt und dann dem zerstreuten Tageslichte aussetzt. Man kann dann die Färbung durch eine Pyrogallollösung verstärken. Beim „Naturschwarz" setzt man noch den feuchten Gegenstand der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus. Fast dieselbe Färbung wird erzielt durch Behandeln von Perlmutter in kupferammoniakalischer Lösung und durch nachherige Behandlung mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffgas. Das so erzeugte Schwarz ist jedoch eigentlich nur eine Schiefergraufarbe und kein Schwarz. Eine braune Färbung bekommt den Farbenton durch Einwirkung von Jodtinctur in Spiritus verdünnt. Man wendet ausserdem auch noch Indigocarmin (5 g in 100 kochendem Wasser gelöst) an und hat damit blaue und mit Pikrinsäure schöne grüne Töne erhalten. Curcumawurzel dient zum Gelbfärben. Ein brauchbares, schönes und billiges Braun bekommt man durch Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung, kalt oder warm; kalt gefärbt wird die Perlmutter glänzender. Von den künstlichen Farbstoffen ziehen die basischen meist am schnellsten und verbinden sich auch mit den anorganischen Bestandtheilen der Perlmutter, wogegen die Säurefarbstoffe zuerst nur die organische Substanz anfärben, wie es sich mikroskopisch nachweisen liess. Mit basischen Farbstoffen kann man ohne Zusatz färben, doch ist es angezeigt, beim Lösen von Farbstoff ein wenig Essigsäure zuzugeben. —

Bevor man färbt, muss man die Perlmutter gut waschen und gleichmässig mit Wasser benetzen. Man löst 1 bis 3 Proc. Farbstoff in Wasser, erwärmt, unterhält das Bad auf 50 bis 60° und lässt die zu färbenden Gegenstände so lange im Bade, bis die erwünschte Nüance erreicht ist. Natürlich kann man durch Zugabe von anderen basischen Farbstoffen oder durch Uebersetzen mit sauren Farbstoffen die Farbe beliebig nüanciren. — Aus der Reihe der basischen färben aus neutralem warmen Bade folgende sehr gut: Chrysodin (Vesuvin), Bismarckbraun (verschiedene Marken), Lederbraun, (Dahl & Co. und Casella), Ledergelb, Phosphin, Auramin, Fuchsin (Marke Cerisse), Victoriablau (Bayer), Methylenblau, Methylengrau Marke G und NO (Meister Lucius & Brüning), Methylviolett 2R, 6B, R, Krystallviolett, Brillantgrün, Malachitgrün, Safranin, die Rhodamine B, 5B, G. Besonders schnell ziehen das Chrysoïdin und Vesuvin. Mit Victoriablau, Rhodamin, Indoïnblau BB (B. A. & S. F.), Rubin, Brillantgrün, Guineagrün färbt man rasch unter Zusatz von 2 Proc. Alaun. — Beim Färben mit sauren Farbstoffen teigt man den Farbstoff in Essigsäure ein und löst in warmem Wasser. Manchmal beschleunigt man das Ziehen des Farbstoffes durch Zugabe von Oxalsäure (2 bis 3 g) auf 1 *l* Bad. Ein Zusatz von Oxalsäure empfiehlt sich beim Färben mit Echtroth A, Marineblau, Ponceau R, 3R, Baumwollblau und Azogelb. Unter den sauren Farbstoffen eignen sich nachstehende sehr gut: Säuregrün, Guineagrün (A. G. F. A.), Säurefuchsin, Säureviolett N, 5B, 6B (Meister Lucius & Brüning), Wasserblau, Bleu de Lyon, Naphtolblau (Dahl & Co.), Echtroth, Ponceau 2R, 3R (Neu-Coccin), Orange II, Mandarin, Echtgelb, Echtblau. — Die Steinnüsse sind Samen von vier Palmenarten (Phytelephas) und kommen meistens von Amerika her. Man unterscheidet mehrere Sorten, wie Cartagena, Savanilla u. a. Die sog. Tahitinüsse (von Sagus americana) sind die grössten, während Para und Manta die kleinsten Sorten darstellen. Steinuss färbt sich sehr schnell, und auch dickere Platten lassen sich bei eintägiger Einwirkung im Färbebade durchfärben. Vor dem Färben müssen Steinnussgegenstände zuerst, wenn nöthig mit Benzin entfettet bez. in einer 5proc. Potaschlösung abgewaschen werden. Alkalische Lösungen, besonders Aetzalkalien, färben Steinnuss gelb an, so dass man dann sie besonders, wenn es sich um hellere Töne handelt, tüchtig mit Wasser auswaschen muss. Nachher behandelt man Steinnuss noch in einer 2 bis 3proc. oxalsauren Lösung. Rathsam ist es, vor dem Färben noch auf einige Secunden in concentrirte Schwefelsäure zu tauchen und nachher gut auszuwaschen. Das oxalsaure Bad bleicht Steinnuss und unterstützt gleichzeitig die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. — Man färbt ohne jeden Zusatz bei hellen Nüancen in kaltem oder lauwarmem, bei dunklen in warmem Bade aus und zwar mit folgenden Farbstoffen: Fuchsin, Cerise, Marron, Eosin, Rhodamin, Malachitgrün, Methylengrün, Guineagrün, Safranin, Bismarckbraun, Chrysoïdin, Naphtolblau B und U (Dahl & Co.), Methylenblau, Marineblau, Azogelb, Orange II, Mandarin, Juteschwarz, Bastschwarz. — Unter Zusatz von 2 Proc. Alaun und

2 Proc. Essigsäure färben schnell: Indulin, Echtblau, Echtbaumwollblau, Brillantroth 2R (Casella). Mit Alaun allein: Nigrosine, Ponceau RA, Rhodamin, Indoinblau B, Phloxin, Orange X (B. A. & S. F.). Unter Zusatz von 2 Proc. Oxalsäure: Doppelscharlach (Dahl), Echtroth, Jutescharlach, Croceïnscharlach. Unter Zusatz von Essigsäure allein färbt man mit Indischgelb, Thioflavin, Eosin, Erythrosin, Ponceau R, BR, Tanninorange R (Casella), Tanninlederschwarz (Casella), Baumwollscharlach, Bordeaux B, Neumethylengrau G und ND (M. L. & B.), Wasserblau, Echtbraun (M. L. & B), Victoriascharlach, Neucoccin. — Die substantiven directen Baumwollfarbstoffe eignen sich vortrefflich zum Färben von Steinnuss, da manche schon in lauwarmem Bade ziehen. Man färbt wie bei der Baumwolle aus neutralem oder schwachalkalischem Bade kalt oder warm und gibt, um besseres Ausziehen des Bades zu bewirken, ein wenig Glaubersalz oder Kochsalz zu: soll das Bad kurz sein, nimmt man für dunklere Nüancen 3 Proc. Farbstoff. In Betracht kommen von den substantiven Farbstoffen naturgemäss nur die, welche luft- und lichtbeständig sind. Um eine besondere Lebhaftigkeit in der Nüance zu erzielen, übersetzt man die substantiven Farbstoffe zweckmässig mit sauren und basischen Farbstoffen. Folgende substantive Farbstoffe wurden in den Bereich der Versuche gezogen: Columbiablau, Chrysophenin, Brillantorange, Sambesischwarz, Diamincatechin, Diaminreinblau, Diaminblau, Diaminroth (gibt keinen schönen Ton), Diaminbordeaux, Diaminscharlach, Diaminschwarz F (Casella). — Die sauren Farbstoffe färben Steinnuss nicht so regelmässig und ziehen auch nicht so schnell wie Producte basischen Charakters; in kalten verdünnten Lösungen bilden sich hübsche Zeichnungen wie Masern beim Holz, welche durch die verschiedene Dichte der Zellschichte hervorgerufen werden. Durch Beizen mit Eisen- und Kupfersalzen allein mit den in dem Steinnuss enthaltenen Gerbstoffen oder mit Pyrogallol und Tannin bekommt man auf Steinnuss eine Reihe schöner Modenüancen; und zwar gibt:

Eisenvitriol: Crème- bis Chamois-Töne. Kupfervitriol: gelblich-grüne bis olive Nüancen.

Verdünnte Lösung von holzessigsaurem Eisen gibt je nach der Einwirkungsdauer verschiedene gelblich graue Beige-Töne.

Gebeizt mit holzessigsaurem Eisen, ausgefärbt mit 1 Proc. Tanninlösung = Bläulichgrau.

Gebeizt mit holzessigsaurem Eisen, ausgefärbt mit 1 Proc. Pyrogallollösung = Röthlichgrau.

Gebeizt mit holzessigsaurem Eisenvitriol, ausgefärbt mit 1 Proc. Tanninlösung = Grau.

Kupfervitriol, ausgefärbt mit 1 Proc. Tanninlösung = Tabakbraun.

Eisen- und Kupfervitriol, ausgefärbt mit Tannin = Tiefgrau.

Eisen- und Kupfervitriol, ausgefärbt mit Pyrogallol = Braun bis Schwarz.

Benutzt man concentrirte Lösungen von Beizen, Tannin und Pyrogallol, so bekommt man tiefbraune bis schwarze Färbungen, wenn man diese Beizen längere Zeit einwirken lässt. Nach dem Färben werden Steinnuss, Elfenbein oder Knochen-Gegenstände mit Wasser abgeschält

und in Sägespänen getrocknet. Es ist zweckmässig, die fertigen Gegenstände mit Vaselinöl zu bestreichen und noch mit trockenen Sägespänen zu reiben, da dadurch der Glanz erhöht und das unangenehme Abrussen bei manchen Färbungen beseitigt wird. — Das beste Elfenbein ist das indische, welches aus Siam und Bombay kommt. Man unterscheidet das weiche Elfenbein, das seinen Ursprung meistens in Zanzibar und Aegypten hat, und das harte, auch Glasbein genannt, welches von der Westküste Afrikas (Angola, Gabon) kommt und eine zähe, durchsichtige grünlichweisse Masse bildet. Das weiche Elfenbein ist ausgetrocknet, wird zur Verfertigung von Kämmen, Klaviaturen u. a. angewendet, während das harte in Folge seiner leichten Bearbeitung mehr zu Schnitzlerarbeiten verwendet wird. Man beizt die mit Benzin entfetteten Knochen und Elfenbein mit schwachsaurer Lösung von Salzsäure oder Salpetersäure, wodurch auf der Oberfläche die Mineralsubstanz aufgelöst und die organische zum Vorschein kommende Substanz schneller die Farbstoffe aufzieht. Eine beliebige Beize beim Färben mit Holzfarbstoffen ist eine saure Zinnlösung. Man beizt z. B. in einer Lösung von 2 bis 3 Proc. Zinnsalz und färbt in Gelbholzextract, Rothholzabkochung oder Cochenille aus. Eine geschätzte Kirschrothfarbe wird auch in folgender Weise erzeugt: Man beizt in einer 10proc. Alaunlösung und bringt das Elfenbein oder die Knochen in eine Lösung von 4 Th. Cochenille, 4 Th. Weinstein, 12 Th. Zinnsolution und fügt dann einige Tropfen Ammoniak zu. Auch bei Knochen und Elfenbein wird Indigocarmin zu Blaufärbung ebenso auch für Grün mit Pikrinsäure und zum Nüanciren von Schwarz benutzt. Ein echtes billiges Gelb liefert das auf Elfenbein niedergeschlagene Chromgelb. — Die Anwendung einer ammoniakalischen Kupferlösung, um künstliche Türkise aus Elfenbein nachzumachen, ist seit langem bekannt. Ammoniakalische Pyrogallollösung gibt dem Knochen, Elfenbein und Horn Isabellafarbe bis Braun. Um Elfenbein schwarz zu färben, benutzt man noch häufig mit Soda versetzte 10proc. Campêche-Extractabkochung, in welcher man Knochen und Elfenbein 3 Stunden belässt und sie dann mit einer 7proc. Chromkalilösung behandelt. — Bisterbraun erzeugt man billig auf Knochen mit übermangansaurem Kali; handelt es sich um feurige und schöne Färbungen, so greift man zu den Theerfarbstoffen, und zwar färbt man in alkoholischer oder wässeriger Lösung, Elfenbein jedoch, bevor es glanzpolirt ist. Man kann neben den basischen und sauren Farbstoffen, mit welchen man unter Zusatz von Essigsäure färbt, auch Alizarinfarbstoffe unter Zusatz von Ammoniak oder Borax anwenden. Auch einige unter den Diaminfarbstoffen, z. B. Diaminbordeaux, Diaminreinblau, haben sich bewährt. Die Schwefelfarbstoffe eignen sich nicht gut. — Horn enthält hauptsächlich Keratin und ist wie das Haar schwefelhaltig, worauf sich manche Färbeverfahren des Hornes stützen. Das Horn wird meistens nur braun, gelb, roth oder schwarz gefärbt. Vor dem Färben wird das Horn mit einer Potasche- oder Seifenlösung entfettet und gewaschen. Handelt es sich um helle Nüancen,

so wird das Horn gebleicht. Man bestreicht es zuerst mit einem mit Wasser angerührten Brei aus Kalk und Mennige oder Glätte, wodurch es sich braun färbt; nacher behandelt man es mit Salzsäure, wodurch sich Chlorbrei im Horn ausscheidet und dem Horn eine weisse, milchige Farbe verleiht. Lässt man denselben Brei längere Zeit auf Horn einwirken, so wird es braun durch Bildung von Schwefelblei. Dieses Verfahren ist besser als das Kochen des Hornes in einer Bleizuckerlösung und nachheriges Behandeln mit einer Auflösung von 1 Th. salpetersaurem Quecksilberoxydul in 18 Th. Wasser. Braun wird entweder durch Permanganatlösung, Jodtinctur oder auch durch ammoniakalische Pyrogallollösung erhalten. Man kann das Horn auch mit verschiedenen Amidooxy- und Diamidoverbindungen, die unter dem Namen Ursolen bekannt sind, färben, nur ist zweckmässig, es mit einer Lösung von Chromkali und Kupfervitriol vorzubeizen, dann färbt man mit Ursolen, wie beim Haarfärben üblich. Gelb wird mit Curcuma oder Chromkalilösung gefärbt. Von den Anilinfarbstoffen eignen sich sämmtliche Lederfarbstoffe, wie Ledergelb, Phosphin, Juchtenroth (Casella), Oxblood, Indulin, Fuchsin, Chrysoïdin, Nigrosin. Diaminfarbstoffe ziehen nur langsam.

Gerberei, Leim.

Werkzeug zum Entfleischen, Schaben, Strecken o. dgl. von Häuten, Fellen oder Leder. Nach W. H. Philippi (D. R. P. Nr. 137 596) sind die Achsen mehrerer Arbeitswalzen, die je nach ihrer Bestimmung mit Messern, Schlickern, Steinen o. dgl. besetzt sind, zu einer zum Arbeitstisch parallelen Antriebswelle geschränkt oder parallel angeordnet. Die Walzen stehen mit dieser Welle derart in Antriebsverbindung, dass ihnen eine Umdrehung sowohl um die Antriebswelle, als um ihre eigenen Achsen mitgetheilt wird.

Vorbereitung von Fellen für die Sämischgerberei. Nach A. Heim (D. R. P. Nr. 142 969) werden die in bekannter Weise mit Alaun vorbehandelten Felle mit einer Lösung von Kupfervitriol behandelt, zu dem Zweck, das leichte und gleichmässige Eindringen des Fettes durch die Haare und die oberen Haarschichten zu ermöglichen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 143 634) wird statt der Behandlung der Felle in der Sauerbeize und der Kupfervitriollösung nach einander in getrennten Bädern, dieselbe durch Vereinigung der beiden Bäder gleichzeitig vorgenommen.

Erzeugung von Leder mittels Zinnverbindungen. Nach P. D. Zacharias (D. R. P. Nr. 144 093) werden die rohen Häute in einer reinen Lösung von Zinnsalzen, mit oder ohne Zusatz von Chloralkalien, derart gegerbt, dass die Gerbung durch die sich in und zwischen den Hautfasern niederschlagenden colloidalen Zinnverbindungen bewirkt wird.

Farbauftragvorrichtung für Lederfärbemaschinen. Nach Moore Leather Machine Cp. (D. R. P. Nr. 143 056) werden

die in bekannter Weise über Zubringerstangen einer endlosen Kette doppelt gelegten Häute zwischen Farbkissen hindurchgeführt.

Zum Färben von Leder werden nach R. Rieder (D. R. P. Nr. 136 269) die Felle über Plattenpaare gehängt, welche auf Bockgestellen in einem grossen rechteckigen Bottich stehen. Die Farbstofflösung wird mittels einer Centrifugalpumpe und drehbar aufgehängter, hin und her bewegter Spritzrohre gleichmässig über die Felle vertheilt; die von den Fellen abfliessende Lösung fällt auf den Boden des Bottichs und wird von hier aus wieder von der Pumpe zu erneuter Vertheilung aufgenommen. Die Häute werden so nur auf einer Seite gefärbt, das theilweise Anfärben der Fleischseite wird verhindert.

Reinigungsvorrichtung für die Fördertrommel von Färbmaschinen, insbesondere Lederfärbmaschinen. Nach H. Haesloop (D. R. P. Nr. 140 379) wird die Umfläche der Fördertrommel durch sich drehende, in Wasser eintauchende Bürsten bearbeitet.

Vorrichtung zur Vertheilung von Flüssigkeiten auf Leder oder Fellen. Nach A. L. M. Duchez (D. R. P. Nr. 139 808) kommen die Flüssigkeiten aus einer elastischen Kammer mittels deren kammartig angeordneter, hohler Zähne unterhalb der Haare zum Ausfluss. Die Zähne besitzen oberhalb ihrer Spitzen an der Seite ihre Austrittsöffnungen, zum Zweck, eine Verstopfung der letzteren zu erschweren. Oder die Zähne haben an ihrem Grunde eine kleine, cylindrische Oeffnung, welche durch je eine cylindrische Stange theilweise verlegt ist, derart, dass oberhalb der Spitze der Stange eine ringförmige Austrittsöffnung für die Flüssigkeit gebildet wird. Schliesslich kann die am Grunde der Zähne befindliche cylindrische Oeffnung durch eine eingeschraubte Spitze verschlossen werden, durch deren die Gewinde unterbrechende Längsriefen der Austritt der Flüssigkeit erfolgt.

Herstellung eines glänzenden Ueberzugs auf Leder. Nach A. Cohn (D. R. P. Nr. 138 059) wird das Leder mit einer hochprocent. Zaponlösung ein oder mehrere Male überzogen.

Leder geschmeidig und wasserdicht zu machen. Nach F. W. Stoffer (D. R. P. Nr. 141 400) wird das Leder auf der Unterseite mit Kautschuk- oder Guttaperchalösung bestrichen oder getränkt und dann eventuell mit gepulvertem Talkum eingerieben und auf der Oberseite in bekannter Weise gefettet.

Zur Herstellung langer Lederriemen wird nach Gebr. Schneider (D. R. P. Nr. 142 569) ein breites endloses Band aus mehreren zugeschnittenen und zugeschärften Häuten durch Aneinanderkleben gebildet, dann gespannt und durch einen spiralförmig verlaufenden Schnitt zu einem zusammenhängenden Riemen von gewünschter Breite geschnitten.

Beseitigung der Schweissflecken auf Glaçéhandschuhen. Nach W. Hafner (D. R. P. Nr. 143 215) werden die zunächst mit Benzin gereinigten Handschuhe in gestrecktem Zustande mit

einem Gemisch von etwa 94 Th. destill. Wasser, 3 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Alkohol bestrichen, an der Luft unter Strecken getrocknet und hierauf mit Benzin o. dgl. nachgewaschen.

Herstellung von künstlichem Leder. Nach G. S. Falkenstein (D. R. P. Nr. 143 007) wird nur das schwammige bez. zellige Material, wie z. B. Watte u. dgl., der Einwirkung des Säurebades ausgesetzt und erst dann mit dem Grundgewebe vereinigt.

Zur Herstellung von künstlichem Leder werden nach G. Gautier (D. R. P. Nr. 140 424) die enthaarten Abfälle sortirter Felle bis zum beginnenden Zerfall in Kalkwasser eingeweicht, gründlich mit Wasser gewaschen und im Zerreiber unter Wasserspülung ausgefasert, worauf die Masse nach dem erfolgten Homogenisiren in einer Mischmaschine einem Zinksulfatbade ausgesetzt und schliesslich im Vaccum bei einer Temperatur, die 70° nicht überschreiten darf, oder in einem Strom warmer Luft unter gleichzeitig ausgeübtem, allmählich stärker werdenden Druck getrocknet wird.

Herstellung von künstlichem Leder. Nach P. Pickel (D. R. P. Nr. 137 215) drücken aus zwei schrägliegenden Behältern zwei Kolben Ledermasse durch zwei gebogene, einzeln einstellbare Auslässe hindurch zwischen zwei Deckblätter.

Das Verhalten von Myrobalanenextracten bei der Aufbewahrung prüfte J. Paessler (D. Gerberzg. 1903, Sonderabdr.). In der Freiberger Versuchsanstalt wurden Gerbmittelauszüge in derselben Concentration verwendet, wie sie bei der Extraction der Gerbmittel für die Analyse erhalten werden; diese Brühen hatten also ein spec. Gewicht von etwa 1,003 bis 1,004. Diese Brühenstärke kam etwa der schwächsten gleich, welche in der Gerberei überhaupt zur Anwendung gelangt. Zwei Myrobalanenbrühen wurden im frisch hergestellten Zustande, ferner nach 5 und nach 15 Tagen untersucht:

Myrobalanenbrühe I.

In 100 cc:	Frisch hergestellt	Nach 5 Tagen	Nach 15 Tagen
Gerbende Substanz	0,51 g	0,45 g	0,37 g
Nichtgerbstoffe	0,13	0,14	0,15
Gesammt-Lösliches	0,64	0,59	0,52
Unlösliches	—	0,05	0,12
Gerbstoffverlust in Proc. der ursprünglichen Menge	—	11,8 Proc.	27,5 Proc.

Myrobalanenbrühe II.

In 100 cc:	Frisch hergestellt	Nach 5 Tagen	Nach 15 Tagen
Gerbende Substanz	0,55 g	0,43 g	0,37 g
Nichtgerbstoffe	0,16	0,18	0,13
Gesammt-Lösliches	0,71	0,61	0,50
Unlösliches	—	0,10	0,21
Gerbstoffverlust in Proc. der ursprünglichen Menge	—	21,8 Proc.	32,7 Proc.

Daraus geht hervor, dass selbst bei schwachen Myrobalanenbrühen durch das Stehenlassen ganz beträchtliche Gerbstoffverluste in Folge des Uebergangs von Gerbstoff in unlösliche Substanzen stattfinden. — Um festzustellen, ob die Gerbstoffabnahme auch beim Lagern der Extracte, welche gewöhnlich eine Stärke von 25° Bé. haben, stattfindet, wurde ein ganz frisch hergestellter Myrobalanenextract von folgender Zusammensetzung verwendet:

Gerbende Substanz . . .	22,1	Proc.
Nichtgerbstoffe	13,7	„
Unlösliches	3,1	„
Wasser	61,0	„

Von diesem Extract wurde 1 k ohne jeden weiteren Zusatz in einer mit einem Korkstopfen verschlossenen Glasbüchse im Laboratorium aufbewahrt (I), dessen Temperatur ziemlich wechselt und namentlich während der warmen Jahreszeit verhältnissmässig hoch ist; eine andere Probe wurde unter den gleichen Verhältnissen, aber unter Zusatz von 1 g Salicylsäure, gelagert (II). Die Versuche III und IV wurden in entsprechender Weise ausgeführt, nur erfolgte die Aufbewahrung in einem gleichmässig kühl gelegenen Raum des Kellergeschosses der Versuchsanstalt. Die Untersuchung dieser Proben wurde von Zeit zu Zeit wiederholt, und zwar nach 25, 50, 100, 220 und 420 Tagen. Die Ergebnisse waren folgende:

I. Im Laboratorium ohne jeden Zusatz aufbewahrt.

	Nach 25	50	100	220	420 Tagen
Gerbende Substanz	21,3 Proc.	22.3 Proc.	21,1 Proc.	19,9 Proc.	20,1 Proc.
Nichtgerbstoffe .	13,7	12,8	12,8	13,2	12,2
Unlösliches . . .	5,5	5,5	6,1	6,3	7,2
Wasser	59,5	59,4	60,0	60,6	60,5

II. Im Laboratorium mit einem Zusatz von 0,1 Proc. Salicylsäure aufbewahrt.

	Nach 25	50	100	220	420 Tagen
Gerbende Substanz	22,5 Proc.	22,2 Proc.	20,9 Proc.	21,4 Proc.	19,8 Proc.
Nichtgerbstoffe .	13,6	12,5	13,4	12,8	12,4
Unlösliches . . .	4,0	5,3	5,8	5,9	8.3
Wasser	59,9	60,0	59,9	59,9	59,5

III. Im Kellergeschoss ohne jeden Zusatz aufbewahrt.

	Nach 25	50	100	220	420 Tagen
Gerbende Substanz	22,4 Proc.	22,3 Proc.	22,0 Proc.	22,1 Proc.	21,7 Proc.
Nichtgerbstoffe .	13,9	12,8	13,5	12,9	12,8
Unlösliches . . .	3,9	4,3	4,4	5,1	5,7
Wasser	59,8	60,6	60,1	59,9	59,8

IV. Im Kellergeschoss mit einem Zusatz von 0,1 Proc. Salicylsäure aufbewahrt.

	Nach 25	50	100	220	420 Tagen
Gerbende Substanz	22,4 Proc.	22,3 Proc.	22.8 Proc.	22,3 Proc.	21,9 Proc.
Nichtgerbstoffe .	13,5	13,2	13,7	12,8	12,7
Unlösliches . . .	4,7	4,5	3,5	4,8	5,5
Wasser	59,4	60,0	60,0	60,1	59,9

Diese Resultate zeigen, dass die Myrobalanenextracte in so hoher Concentration, selbst bei sehr langer Aufbewahrung, annähernd ihren ursprünglichen Gerbstoffgehalt beibehalten, und dass so beträchtliche

Abnahmen, wie sie bei starken und schwachen Myrobalanenbrühen in Folge Abscheidung von unlöslichen Stoffen festgestellt werden konnten, im Allgemeinen bei den Myrobalanenextracten des Handels während der für dieselben in Betracht kommenden Lagerzeit nicht stattfinden. Andererseits ist aber nicht zu verkennen, dass bei sehr langer Lagerung der Extracte in nicht genügend kühl gelegenen Räumen auch Abnahmen im Gerbstoffgehalte und dementsprechend Zunahmen des Unlöslichen zu beobachten sind. Dieselben sind aber bei Weitem nicht so bedeutend wie in den starken und schwachen Myrobalanenbrühen. Bei der Lagerung von Myrobalanenextracten ist demnach nicht zu befürchten, dass bedeutende Ausscheidungen von verändertem Gerbstoff und dadurch beträchtliche Gerbstoffverluste stattfinden. Nur bei sehr langer Lagerung in warmen Räumen können Verluste eintreten. Allzulange Lagerung verbietet sich aus naheliegenden Gründen von selbst. Es ist jedenfalls empfehlenswerth, die Extractfässer in einem gleichmässig kühl gelegenen Raum zu lagern.

Mangrovenrinde als Gerbmittel untersuchte J. Paessler (D. Gerberzg. 1903, Sonderabdr.). Bei den Gerbversuchen mit Brühen aus Mangrovenrinde wurde erst mit einer ganz schwachen Brühe begonnen; dieselbe wurde allmählich verstärkt, bis sie eine Stärke von etwa 4° Bé. erreicht hatte, worauf die Hautstücke noch etwa 2 Wochen in derselben verblieben. Die Hälfte der Stücke (Muster I) wurde herausgenommen und durch mehrmaliges Einhängen in reines Wasser so lange ausgewässert, bis sich das Wasser kaum noch färbte und der nicht gebundene Gerbstoff im Wesentlichen ausgewaschen war. Diese Stücke wurden dann an der Luft lufttrocken gemacht und untersucht. Die andere Hälfte der Stücke wurde in Mangrovenbrühen, die allmählich auf 6° Bé. gesteigert wurden, noch etwa 2 Monate weitergegerbt, um zu sehen, ob bereits vorher die Gerbstoffaufnahme beendet war oder ob noch weitere Gerbstoffmengen absorbirt wurden. Nach Ablauf obiger Frist wurden diese Stücke (II) genau wie das Muster I weiter behandelt und dann untersucht. Die Resultate dieser Untersuchungen, sowie die durchschnittliche Zusammensetzung eines ausschliesslich mit Eichenlohe gegerbten Vacheleders befinden sich in folgender Tabelle (diese Zusammensetzungen sind auf den durchschnittlichen Wassergehalt für nichtgefettete Leder, also auf 18 Proc. berechnet worden):

		Muster I		Muster II		Vacheleder in reiner Eichengerbung	
Wasser		18,0 Proc.		18,0 Proc.		18,0 Proc.	
Mineralstoffe		0,2		0,2		0,7	
Fett		0,4		0,6		0,7	
Auswaschbare Stoffe	Gerbende Subst.	5,1	5,5	4,3	4,8	3,4	6,0
	Nichtgerbstoff	0,4		0,5		2,6	
Ledersubstanz	Gerbstoff	32,2		32,4		30,2	
	Hautsubstanz	43,7		44,0		44,4	
Gesammt-Gerbstoff		37,3		36,7		33,6	
Rendementszahl		228,9		227,3		225,0	
Durchgerbungszahl		74,0		73,6		67,8	

Vergleicht man die Zusammensetzungen der beiden Mangrovenleder, so findet man, dass sie, abgesehen von ganz unwesentlichen Schwankungen, gleich sind. Die Weitergerbung hat also hinsichtlich des Durchgerbungsgrades keine Wirkung mehr gehabt; das Leder des Musters I war bereits vollständig mit Gerbstoff gesättigt und vermochte keinen Gerbstoff mehr aufzunehmen. Die obigen Analysen zeigen, dass die Behauptung, der Gerbstoff des mit Mangrovenrinde gegerbten Leders lasse sich leicht auswaschen, nicht zutreffend ist; wäre dies der Fall, so müsste ein hoher Gehalt an auswaschbaren Stoffen gefunden werden, derselbe ist aber sogar auffallend niedrig. — Wird die Zusammensetzung der beiden Mangrovenleder mit derjenigen des Vacheleders von reiner Eichengerbung verglichen, welche allerdings noch nicht als vollständig satte zu bezeichnen ist, so ist ersichtlich, dass die Mangrovenleder sogar etwas besser durchgegerbt sind; am deutlichsten geht dies aus den Rendements- und Durchgerbungszahlen hervor. Auf jeden Fall ist es möglich, mit Mangrovenrinde Leder herzustellen, welche mindestens eben so gut durchgegerbt sind als mit reiner Eichenlohe gegerbte Leder.

Beim Einkauf von Büffelhäuten mahnt W. Eitner (Gerber 1903, 157) zur Vorsicht.

Die Herstellung von Blankleder beschreibt sehr ausführlich W. Eitner (Gerber 1903, 81 u. 313). Die Aescherung geschieht in Kalkäscher, oder unter Zusatz von Schwefelnatrium. Nach der Reinigung der Haut und dem Beizen folgt das Angerben mit Fichten- und Quebracholohe. Die angefärbten Häute kommen in die unterste Farbe eines Farbenganges, welcher aus 12 Farben besteht, in deren jeder die ersteren 2 Tage verbleiben. In den ersten 4 Farben werden die Häute täglich 2mal aufgeschlagen, in den weiteren Farben genügt es, wenn täglich nur einmal aufgeschlagen wird. Nach je 2 Tagen, in welchen die Häute in einer Gangfarbe verweilt haben, wird in die nächst höhere Farbe umgezogen, und jeden auf das Umziehen folgenden Tag werden die Brühen durch Zugabe von etwas stärkeren Brühen zugebessert, etwa um $^1/_{10}$ der Brühenmenge. Für das Zubessern der ersten Farbe nimmt man Brühe aus der fünften Farbe, für die zweite aus der sechsten, für die dritte aus der siebenten u. s. f., immer also mit Brühen aus den um 4 Farben höheren Brühen, welcher Vorgang bis zur achten Farbe reicht. Die Farben 9 bis 12 erhalten Ersatz für die ihnen entnommene Brühe und eine Zubesserung mit frischer Brühe. Die Brühe, welche man den ersten vier Farben entnimmt, benutzt man zum Abtränken von Sauerlohe statt Wasser, aber nicht für die Extraction von frischem Material. Die Brühe der gebrauchten ersten Farbe wird aus dem Farbgang ausgeschaltet und wird ebenfalls zum Abtränken des gebrauchten Versetzmaterials behufs Auslaugung desselben verwendet. In das entleerte Geschirr wird frische Brühe für eine künftige zwölfte Farbe gefüllt. — Man kann für die Gangfarbenbrühe eine Mischung von 50 Th. Fichtenrinde, 30 Th. Quebracho und 15 Th. Knoppern zur Extraction bringen, aus welcher Mischung man eine nach allen Richtungen hin gut wirkende

Brühe erhält. Der Antheil von Fichtenrinde darin wirkt für die hier genügende Säurebildung, während Quebracho und Knoppern ein, wenn auch leichtes, doch rasches und gleichmässiges Durchbeissen der Blösse bewirken. — Man erhält eine Brühenstärke von etwa 30° Brühenmesser. Die letzte oder zwölfte der Gangfarben wird aus der Mischung einer solchen 30gräd. frischen Brühe mit jener Brühe, welche man durch Auslaugen des Versenk- und Versetzzeuges erhält, bereitet. Letztere erhält man in der Stärke von etwa 12° und wenn man von dieser ein Theil mit 2 Th. der frischen 30gräd. mischt, so erhält die gemischte Brühe die Stärke von 24°, welche hier für den Zweck des Durchbeissens gerade genügt, und womit auch der richtige Grad der Hebung der Häute besorgt wird. Nach dem 24tägigen Farbengang kommen die Häute in eine Versenke, in welcher mit 40 Th. Quebracho- und 60 Th. Fichtenlohe gestreut wird; statt Fichtenrinde kann auch Eichenrinde benutzt werden. Abgetränkt wird mit gleichartiger Brühe, mit welcher man die letzte Gangfarbe anstellt, also mit einer 24grädigen, durch Mischung von aus frischem Material hergestellter süsser Brühe und Sauerbrühe aus dem Versenkzeug. In dieser Versenke stehen die Häute 4 Wochen. — Nach dieser ersten Versenke werden noch zwei weitere Versenken mit dem gleichen Streumaterial wie die erste gegeben, nur wird jetzt die zweite Versenke mit 35gräd. und die dritte mit 40gräd. Brühe angestellt. Diese beiden Versenkbrühen erhält man durch Mischung der gebrauchten Versenkbrühen mit süssem Extract, welche Mischung man aber noch durch Zugabe von dicken käuflichen Extracten verstärken muss, um die angegebenen 35 und 40° Brühenmesser zu erhalten. Als Verstärkungsextract wird Mimosa D verwendet, wenn man auf sehr helle Farbe in der Eichenfarbnüance reflectirt, auf geringeres dagegen genügt auch Quebrachoextract, welcher den Farbton röthlicher macht oder ein Gemisch zu gleichen Theilen von Quebracho- und Eichenholzextract, wo durch Anwendung der letztgenannten Extracte ein höheres Gewicht erzielt wird. Jede der beiden letzteren Versenken steht 6 Wochen. — Leichtere Häute sind nach diesen 3 Versenken genügend satt gegerbt und können in die Zurichtung übergehen. Schweres Blankleder bekommt noch einen Satz mit Fichte und Querbracho, welcher mit obiger 40gräd. Brühe abgetränkt wird, zu 6 Wochen. Neuerer Zeit wird auch viel Blankleder unter Anwendung der Fassgerbung hergestellt, welches ein ganz gutes Product darstellt, wenn die Fassgerbung als Ergänzung einer zweckmässigen Vorgerbung erfolgte. Bei dieser Methode wird leichtere Waare aus der ersten Versenke, nachdem man sie mit Leinöl abgeölt und etwas abgewelkt hat, ins Gerbfass gebracht, schwere Häute dagegen erst aus der zweiten Versenke. Wenn nach der ersten Versenke die Fassgerbung vorgenommen wird, so beginnt man dieselbe mit Brühen von 8° Bé. Stärke, und steigt dann beim zweiten Zubessern auf 10° Bé.; die Fassgerbung nach der zweiten Versenke führt man mit 10gräd. Brühen durchwegs aus. Als Gerbextract benutzt man für leichtere Waare Mimosa D, für schwerere dagegen ent-

weder Quebracho oder ein Gemisch von Quebracho- und Eichenholzextract. In beiden Fällen wird die aus den Gerbfässern entnommene gebrauchte Brühe zum Verstärken der Versenkbrühe statt frischem Extract benutzt. — Schliesslich folgt das Färben und Zurichten des Leders.

Theorie der Lederbildung bespricht W. Fahrion (Z. angew. 1903, 667). Nach Versuchen über Sämischgerbung entstehen bei der Autoxydation der ungesättigten Thranfettsäure Superoxyde, welche im status nascens mit der Hautfaser in Berührung sind. Letztere dient als Acceptor und nimmt den Superoxyden die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs ab, indem sie sich gleichzeitig mit den verbleibenden Monoxyden verbindet. Diese Verbindung kommt wahrscheinlich in der Weise zu Stande, dass die in den Monoxyden enthaltene Carboxylgruppe, welche ja bei der Autoxydation nicht verändert wird, sich an ein basisches Stickstoffatom des Hautmolecüls anlagert. Allerdings muss zu diesem Zweck die Carboxylgruppe frei, sie darf nicht mehr an Glycerin gebunden sein. Nun enthalten aber die zur Sämischgerbung verwendeten Thrane ausnahmslos an sich schon einen grossen Procentsatz freier Fettsäuren, in zweiter Linie wird während des Gerbeprocesses, wie bei jeder Fettoxydation noch weiteres Glycerin abgespalten. Der Umstand, dass die aus dem Sämischleder abgeschiedenen „gerbenden Substanzen“ in Petroläther nur theilweise unlöslich sind, deutet darauf, dass auch unoxydirte Fettsäuren bei der Gerbung betheiligt sind. Vermöge ihrer Carboxylgruppe sind auch sie befähigt, mit der Hautfaser in Reaction zu treten. Wenn man berücksichtigt, dass die ungesättigte Thranfettsäure verschiedene Oxydationsstufen bilden kann und dass die Hautmolecüle mehrsäurige Basen bilden, so sind die starken Schwankungen im Gehalt des Sämischleders an „gerbenden Substanzen“ kein Hinderniss für die chemische Auffassung des Gerbeprocesses. Eine gewisse Menge Fett bez. Fettsäuren enthält das Sämischleder schliesslich nur mechanisch gebunden, d. h. durch Fettlösungsmittel entfernbar. — Nach Fahrion ist das Sämischleder zu definiren als ein Salz, bei welchem die theilweise oxydirte Hautfaser die Rolle der Base, eine ungesättigte und ebenfalls theilweise oxydirte Thranfettsäure die Rolle der Säure spielt. — Die pflanzlichen Gerbstoffe finden sich in Rinden, Hölzern, Wurzeln, Blättern, Früchten und pathologischen Auswüchsen (Gallen) und werden diesen Materialien durch Wasser entzogen. Ueber ihre Constitution ist noch wenig bekannt. Sicher ist nur, dass die Gerbsäuren bei der trockenen Destillation mehrwerthige Phenole liefern: entweder Brenzcatechin oder Pyrogallol oder beide zusammen. Körner definirt die pflanzlichen Gerbsäuren als „eigenthümliche Carboxylderivate von cyklischen Kohlehydraten, die in naher Beziehung zu aromatischen Phenolcarbonsäuren und zur Terpenreihe stehen“. Ersetzt man „Kohlehydrate“ durch „Kohlenwasserstoffe“, so passt diese Definition ohne Weiteres auch für die Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$, den sauren Antheil des Fichtenharzes. Es ist nahezu unmöglich, ein unoxydirtes

Sylvinsäure-Präparat herzustellen, so gross ist die Neigung zur Autoxydation. Dasselbe gilt von den Gerbsäuren, von welchen Körner sagt, dass sie sich unter den Händen des Experimentators verändern, indem sie in die gefärbten Phlobaphene übergehen. Letztere wurden zwar früher als Anhydride der Gerbsäuren aufgefasst; Körner zeigte indessen an dem Beispiel der Quebrachogerbsäure, dass sie ihre Entstehung lediglich einem Oxydationsprocess verdanken. Die Aehnlichkeit zwischen der Sylvinsäure und den Gerbsäuren scheint dadurch bedingt zu sein, dass von den letzteren diejenigen, welche Phlobaphene liefern, ebenfalls ungesättigte Verbindungen sind, d. h. theilweise hydrirte Benzolkerne enthalten. Nachfolgende Versuche sprechen dafür, dass auch die Phlobaphene als Umlagerungsproducte von Superoxyden aufzufassen sind, dass man sie also, analog den „oxydirten Fettsäuren" und „oxydirten Harzsäuren" als „oxydirte Gerbsäuren" bezeichnen könnte. Myrabolanenmehl wurde mit kaltem Wasser geschüttelt und die Lösung filtrirt. Das hellgelbe Filtrat ist zunächst vollkommen klar, nach kurzem Stehen fängt es aber an, sich zu trüben, und das Phlobaphen scheidet sich als gelber amorpher Niederschlag aus. Durch Erhitzen wird die Ausscheidung beschleunigt. Theilt man die klare Lösung in zwei Hälften und kocht die eine auf, so zeigt diese schon während des Erkaltens eine starke, rasch zunehmende Trübung, während die nicht erhitzte Hälfte noch blank ist. Der Luftsauerstoff kann bei der Fällung nicht betheiligt sein, denn sie tritt auch bei vollkommenem Luftabschluss ebenso rasch ein. Dagegen lässt sie sich durch Reductionsmittel verzögern. Das Phlobaphen muss im Gerbmaterial in einer wasserlöslichen Form vorhanden sein. Um ein actives Superoxyd kann es sich nicht handeln: auch die ganz frische Myrabolanenlösung gibt mit Jodkalium keine Spur Jod. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass auch bei der Autoxydation der Gerbsäuren Superoxyde entstehen, welche, falls sie nicht zur Sauerstoffabgabe gelangen, mit unoxydirten Molecülen chinhydronartige Verbindungen eingehen, welche schon durch die Einwirkung überschüssigen Wassers in ähnlicher Weise gespalten werden wie die analogen Verbindungen im Degras durch die Verseifung. Jedenfalls entsprechen die Verhältnisse in wässerigen Gerbstoffauszügen je länger, desto weniger denjenigen im Gerbmaterial selbst. — Das Myrabolanenphlobaphen ist im frischgefällten Zustande in Alkohol und heissem Wasser vollständig löslich. Beim Liegen an der Luft färbt es sich dunkler und wird in den obigen Lösungsmitteln theilweise unlöslich. Ganz ähnliche Erscheinungen, welche wahrscheinlich auf Wasserabspaltung zurückzuführen sind, hat man auch bei den „oxydirten Fettsäuren" und bei den „oxydirten Harzsäuren" beobachtet. — Dass die Oxydationsproducte der Gerbsäuren beim Gerbeprocess irgend eine Rolle spielen, hatte man, wenn auch nur unklar, schon vor langer Zeit erkannt. Nach Böttinger können für die Lederbildung überhaupt nur diejenigen Gerbsäuren in Betracht kommen, welche Phlobaphene zu bilden vermögen. Böttinger war zu dieser Ansicht dadurch gekommen, dass er bei der Behandlung von lohgarem

Leder mit Alkalien nur Phlobaphene erhielt. Körner wendet dagegen ein, dass auch die Gerbstoffe selbst mit Alkalien Phlobaphene liefern. Er gibt zu, dass dieselben auf die Eigenschaften des Leders, hauptsächlich auf dessen Festigkeit von Einfluss sind, von ausschlaggebender Bedeutung können sie aber aus dem Grunde nicht sein, weil z. B. der als Gerbmaterial geschätzte Sumach sehr hell und unveränderlich ist. Dagegen steht mit der Behauptung Böttinger's im Einklang, dass das phlobaphenfreie Tannin wohl von der Haut aufgenommen wird, aber kein brauchbares Leder liefert. Dem Tanninleder fehlt das, was der Gerber den guten „Griff" nennt, ausserdem gibt es an Wasser den grössten Theil seines Gerbstoffes wieder ab. Ersetzt man ferner bei der Böttinger'schen Behauptung den Ausdruck „Phlobaphene" durch „Superoxyde", so bringt jene Behauptung die Lohgerbung in eine vollkommene Analogie mit der Sämischgerbung, d. h. das lohgare Leder ist zu definiren als ein Salz, bei welchem die theilweise oxydirte Hautfaser die Rolle der Base, die theilweise oxydirte Gerbsäure die Rolle der Säure spielt.

Es wird dann die Mineralgerbung besprochen. Die Salze des Eisenoxyds und Chromoxyds sind fähig, an energische Reductionsmittel Sauerstoff abzugeben. Dafür, dass dies bei der Gerbung auch gegenüber der Haut, wenn auch nur in geringem, wahrscheinlich ungenügendem Maasse, der Fall ist, spricht, dass die Salze des Eisenoxyduls und Chromoxyduls nicht gerbend wirken. Eine niedrigere Reductionsstufe des Aluminiums als die Thonerde existirt allerdings nicht, die Haut kann daher bei der Weissgerberei unter keinen Umständen Sauerstoff aufnehmen. Sollte aber nicht hiermit die Thatsache im Zusammenhange stehen, dass das weissgare Leder schon durch kaltes Wasser entgerbt wird, während das chromgare sogar Kochen mit Wasser ohne Zersetzung aushält? Noch grösser als beim Einbad- ist die Wahrscheinlichkeit einer stattgehabten Sauerstoffaufnahme beim Zweibadverfahren. Dass die Haut aus Chromsäure Sauerstoff aufnimmt, wurde schon früher gezeigt; immerhin wird die Reaction eine gewisse Zeit erfordern. In der That kommen aber auch die Häute vom Chromir- nicht direct ins Reducirbad, sondern sie bleiben dazwischen eine gewisse Anzahl von Stunden auf dem Bock hängen. Man wird somit behaupten dürfen, dass auch die Mineralgerbung sich in die neue Gerbetheorie einfügt; um ein gutes, wasserbeständiges Leder zu liefern, muss die Haut auch in diesem Falle eine gewisse, wenn auch geringe Menge Sauerstoff aufnehmen. Auch das mineralgare Leder ist eine salzartige Verbindung, bei welcher aber die Haut vorwiegend die Rolle der Säure spielt, indem sie sich mit einem Oxyd der allgemeinen Formel M_2O_3 chemisch verbindet. Gleichzeitig fungirt sie aber auch als Base, indem sie ausser dem Oxyd eine gewisse Menge Säure, welche der Menge des Oxyduls nicht äquivalent zu sein braucht, aufnimmt. — Fahrion kommt zu folgenden Schlüssen. Die Gerbung ist ein chemischer

Process. Das Leder ist ein Salz, in welchem die Haut sowohl als Base, wie als Säure fungiren kann. Jede richtige Gerbung muss von einer Oxydation der Hautfaser begleitet sein, findet eine solche nicht statt, so resultirt ein mangelhaftes, vor allen Dingen nicht wasserbeständiges Leder.

Die Chromgerbung besprach S. Hegel auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie. Die Chromgerbung besteht in der Behandlung des Leders mit löslichen Chromisalzen und wird als Ein- oder Zweibadverfahren ausgeführt, je nachdem man entweder mit Chromisalzen direct arbeitet oder aber das Leder mit Chromaten tränkt und dann in einem zweiten Bade diese zu Chromiverbindungen reducirt. Die früher gemachte Annahme, dass das Zweibadverfahren ein griffigeres und besser durchgegerbtes Leder liefert als das Einbadverfahren, ist unrichtig. Uebrigens ist auch nur das Einbadverfahren zur Ausführung der Combinationsgerbung geeignet, bei der neben den Chromverbindungen dem Bade pflanzliche Gerbstoffe zugesetzt werden. — Das Zweibadverfahren wird neuerdings unter anfänglicher Anwendung verdünnter Chromatlösungen 1 Proc. bez. auch verdünnter Säuren begonnen, und die Concentration der Gerbbrühen erst im weiteren Verlaufe des Processes gesteigert; in gleicher Weise verfährt man auch beim Einbadverfahren. Die zum Einbadverfahren erforderlichen basischen Chromisalzlösungen gewinnt man durch Versetzen der Chromisalzlösungen mit Soda bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages. Von Chromisalzen besitzt das Chromisulfat eine besondere Bedeutung, weil bei seiner Anwendung das Leder voller, griffiger und weicher werden soll, als z. B. bei Anwendung des Chromichlorids. — Der Umstand, dass sich bei der Gerbung ein überbasisches Chromisalz in der Haut bildet und hierbei intermediär freie Säure im Leder entsteht, hat zu dem Vorschlag geführt (Pat. 116 725) als Gerbebrühe Chromibicarbonat unter Druck anzuwenden. Zu dem gleichen Zwecke, d. h. um die zerstörenden Wirkungen der beim Gerbeprocess intermediär entstehenden Säuren zu verhüten, empfiehlt das Pat. 123 556 das Fluorchrom als Beizmittel, weil die Fluorwasserstoffsäure auf Leder conservirend einwirkt, und überdies die Haut leicht durchdringt. Auch das Chrominitrit ist zu dem gleichen Zwecke vorgeschlagen worden. — Als Reductionsmittel für die Chromate verwendet man mit Vortheil Verbindungen, die bei ihrer Zersetzung Schwefel abscheiden (Thiosulfat), weil hierdurch das Leder weicher, griffiger und voller werden soll. Zur schnelleren Abscheidung des Schwefels aus dem Thiosulfat wird dem Chromatbad Pikrinsäure zugesetzt (Pat. 128 693); ein gleichzeitiger Zusatz von Alaun und Kochsalz soll von Vortheil sein. Unterbricht man den Reductionsprocess des Chromates mit Thiosulfat und verwendet dann zur Vollendung desselben eine auf etwa 108° erhitzte Natriumthiosulfatlösung (Pat. 130 744), so erhält man ein hartes und wasserundurchlässiges Leder. — Auch die salpetrige Säure ist als Reductionsmittel für das Chromat vorgeschlagen worden. Sie soll die Erzielung einer feinen Narbe ermöglichen. —

Unter den Combinationsgerbungen, welche die Chromgerbung mit der Alaun-Glacé- und vegetabilischen Gerbung vereinen, verdient eine Erwähnung, nämlich die eigenartige Combination von Chromgerbung mit Titangerbung unter Benutzung von basischem Titansulfat. Von Interesse sind die Verfahren geworden, welche es gestatten, Häute und Felle in einem Bade zu färben und chromgar zu gerben. Man hat zu diesem Zwecke die Häute meist in eine Lösung von Schwefelfarbstoffen eingebracht und dann dem Zweibadverfahren unterworfen, wobei eine Fixirung der Farbstoffe stattfindet und Producte entstehen, die neben guter Beschaffenheit und Dauerhaftigkeit sehr beständige Färbungen besitzen. Sie können im Uebrigen noch mit andern Anilinfarbstoffen überfärbt werden. — Unter dem Namen Chromo-Chrom-Marken bringt die Firma Lepetit, Dollfuss & Gansser (J. 1902, 600) klare, aus Farbstoffen und Chromisalzen bestehende Lösungen in den Handel, die einem gleichen Zwecke dienen. Zu ihrer Herstellung sind nur solche Farbstoffe mit Vortheil verwendbar, die weder durch Chromisalzlösungen, noch auch durch Tannin fällbar sind. Als verwendbare Farbstoffe sind zu nennen oxydirter Blauholzextract, die sog. Carminfarben für Wolle, Metanilgelb, Orange II u. a., auch Oxydationsfarbstoffe (Pyrogallussäure u. s. w.) kommen hierfür in Betracht.

Catechu für Combinationsgerbungen bespricht W. Eitner (Gerber 1903, 241) in Verbindung mit Chromgerbung.

Die Herstellung des Mocholeders, einer Art Handschuhleder, beschreibt W. Eitner (Gerber 1903, 200), desgl. amerikanische Verfahren für Herstellung von Oberleder (das. S. 325).

Zum Fetten von Leder empfiehlt W. Eitner (Gerber 1903, 228) Seifenschmieren, besonders Sulfooleatseifen, namentlich für Chromleder.

Zum Entfetten von Schafleder empfiehlt W. Eitner (Gerber 1903, 186) die Errichtung gemeinsamer Lederentfettungsanstalten mit Benzin.

Die Herstellung der Rahmenleder, sogen. goodyear welting, für Schuhfabriken beschreibt B. Kohnstein (Gerbung 1903, 341).

Sulfithaltige Quebrachoextracte. Nach R. Lepetit (Chem. Ind. 1903, 221) haben sich bei der Verwendung des Quebrachoholzes für Gerbereizwecke keine Schwierigkeiten eingestellt; das bald nach seiner Einführung in der Form von Lohschnitt von den europäischen Fabriken gelieferte Holz fand durch den billigen Preis bei 19 bis 22 Proc. Gehalt an Gerbstoff, raschen Eingang. Das Holz fand als solches direct Verwendung oder wenn es zum eigenen Gebrauch mehr oder weniger extrahirt wurde, so geschah es in der für Gerbereizwecke gerade passenden und günstigen Weise. Die weniger löslichen Gerbstoffantheile wurden entweder nicht oder in geringem Maasse extrahirt, weil dieselben thatsächlich schwer zu extrahiren sind und weil sie für Gerbereizwecke durch ihre Schwerlöslichkeit und zum Theil dunklere Farbe ein viel

weniger werthvolles Gerbmaterial darstellen. — Anders verhielt sich die Sache mit der Bearbeitung des Holzes seitens der Extractfabrikanten, welche darnach trachten mussten, eine möglichst günstige Ausbeute aus dem Holze zu erreichen. Da der Quebrachogerbstoff verhältnissmässig beständig ist, konnte man das Holz kochend heiss, ja unter Druck bis auf die letzten Antheile des schwer löslichen Gerbstoffs extrahiren, ohne zu befürchten, dass Verluste an Gerbstoff zu verzeichnen sein würden, wie sie bei gleichartiger Extraction von Myrobolanen, Valoneen, Sumach, Eichen u. dgl. mehr eintreten. Indem man einfach alles gründlich extrahirte, erhielt man eine sehr hohe Ausbeute, bis über 50 Proc. reinen Quebrachoextract von 25° Bé., aber auch Extracte, die in der Kälte zähflüssig, harzig, und in kaltem Wasser nur sehr schlecht löslich waren. Durch Behandlung mit Sulfiten kann der Gesammtextract des Holzes in eine bei sauer bleibender Reaction beliebig lösliche Modification gebracht werden. (J. 1897, 601.) Die Löslichkeitsverhältnisse können sogar derartig gesteigert werden, dass sie in dieser Hinsicht einen durch Extrahiren bei 40 bis 50° gewonnenen Extract übertreffen, praktisch scheinen solche phlobaphenlose Extracte zur Lederherstellung weniger geeignet, wohl aber, wenn sie mit wechselnden Mengen von phlobaphenhaltigem Extract gemischt werden. — Versuche ergaben, dass bei gleichbleibendem Bisulfitzusatz die Menge des gebundenen SO_2 durchschnittlich mit der Temperatur steigt und dass dieselbe bei gleicher Temperatur mit steigendem Bisulfitzusatz zunimmt; ferner dass der Gehalt an gebundenem SO_2 mit der Einwirkungsdauer im Allgemeinen zunimmt, aber ziemlich rasch ein Maximum erreicht, indem von 6 im Vergleich mit 8 Stunden Einwirkungsdauer durchschnittlich fast kein Unterschied vorhanden ist und sogar eine gewisse Abnahme stattfindet. Der Maximalgehalt an gebundenem SO_2 ist mit 5,5 Proc. erreicht, eine Zahl, die ganz beträchtlich ist, wenn man berücksichtigt, dass das betreffende Product nur 66,6 reinen Quebrachoextract 26° Bé enthält, d. h. etwa 33 Proc. ganz trockene Substanz, so dass auf diese bezogen der Gehalt an gebundenem SO_2 gleich 16,4 Proc. wäre.

Zum Färben von Leder mit Schwefelfarbstoffen setzt man nach Casella & Cp. (Franz. Pat. Nr. 322 605) Glycerin zu. Um z. B. auf schwedischem Kalbleder für Handschuhe ein echtes Schwarz zu erzielen, bürstet man das Leder in bekannter Weise mit einer Lösung, welche auf 1 *l* Wasser 50 g Immedialschwarz N extra, 20 g Schwefelnatrium, 30 g Glykose und 20 g Türkischrothöl enthält, trocknet direct oder schönt vorher zweckmässig mit Säure oder Bichromat, Chromalaun, Kupfersulfat oder einem Gemisch dieser Körper.

Chromirtes Hautpulver bei Gerbstoffanalyse ist nach G. Schweitzer (Ledermarkt 1903, 54) nicht zu empfehlen. — V. Bögh (das. S. 84) bestätigt, dass die Chromirung die Absorptionsfähigkeit des Hautpulvers herabsetzt.

Chromhautpulver in der Gerbstoffanalyse. Nach Versuchen von J. Paessler und W. Appelius (D. Gerberzg.

1903, Sonderabdr.) bietet die Verwendung des chromgaren Hautpulvers gegenüber derjenigen des gewöhnlichen bei der Gerbmaterialanalyse keine Vortheile, und dass das, was wiederholt zu Gunsten des chromgaren Hautpulvers angeführt worden ist, überhaupt nicht zutrifft. Bei den bisherigen Vorschlägen, dieses Hautpulver zu verwenden, hat man überhaupt den Fehler begangen, dass man dieselben nicht begründet hat.

Zur Bestimmung des Gerbwerthes von Chrombrühen wird nach E. Stiasny (Gerber 1903, 33) die Menge $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge gemessen, welche zur vollständigen Fällung des in der Brühe enthaltenen Chromoxyd nöthig ist. Zu diesem Zwecke werden 20 bis 25 cc filtrirte Brühe (bei starken Brühen 20 cc, bei schwachen 50 cc) bis nahe zum Sieden erhitzt, mit etwas Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge titrirt, bis Rothfärbung auftritt. Die zur Fällung des Chromhydroxyd verbrauchte Natronlaugenmenge ist dann ein Maass für die vorhandene Menge Chromoxyd. Dabei ist es wesentlich, ob man das Chromoxyd in Form von Chromalaun oder in Form basischer Salze in der Brühe hatte. Letzteres ist wohl derzeit ausschliesslich der Fall, und man wird nicht stark fehl gehen, wenn man dem gerbenden Salze die Formel Cr_2OHSO_4 zuschreibt; dann würden nach der Gleichung



$$2\,CrOHSO_4 + 4\,NaOH = 2\,Cr(OH)_3 + 2\,Na_2SO_4$$

4 Mol. Aetznatron auf 1 Mol. Chromoxyd (Cr_2O_3) hinweisen.

Zur Bestimmung der Chromsäure in Gerbbrühen bringt C. Dreher (Ledermarkt 1903, 111) 1 cc der zu untersuchenden Chromkalium- oder Chromnatriumlösung in ein Reagensglas, darnach 5 cc einer 10proc. Schwefelsäure und hiernach 10 cc Aether und gibt dann noch 5 cc Wasserstoffsuperoxyd zu, schüttelt und lässt stehen. Durch Vergleich mit Chromkaliumlösung von bekanntem Gehalte lässt sich aus dem Grade der Blaufärbung des Aetherextractes die Stärke der untersuchten Lösung erkennen. Bei Bestimmung des Chromgehaltes in Brühen, in welchen das Chrom als Chromoxyd vorhanden ist, werden einige cc der Brühe abgemessen und unter Zusatz von Bromwasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat in einer Porzellanschale eingedampft und dann die gebildete Chromsäure ermittelt.

Gewinnung von Gelatine. Nach W. Cormak (D. R. P. Nr. 145 621) befinden sich die zu entleimenden Stoffe in dem Korbe einer Centrifuge, in den heisses Wasser oder Dampf eingeleitet wird. Während der Entleimung wird der Korb mit geringer Geschwindigkeit gedreht. Die Arbeit geht auf diese Weise ohne Unterbrechung von statten, auch wird vermieden, dass die Gelatine aus dem Leimgut Gewebetheilchen aufnimmt und dadurch verunreinigt bez. gefärbt wird. Die Ausbeute ist zudem grösser als bei den sonst gebräuchlichen Verfahren mit periodischer Unterbrechung des Betriebes behufs Ablassens der Gelatine.

Zur Herstellung von Leim wird nach Rheinische Gelatine-Werke (D. R. P. Nr. 144398) zur Aufschliessung der Knochen schweflige Säure verwendet und zwar in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, aber bei erhöhtem Drucke (etwa 2 Atm.). Das Aufschliessen erfolgt so schneller und leichter als nach den bisher geübten Verfahren.

Der Apparat zur ununterbrochenen Trocknung von Leimproducten von L. Kelsey (D. R. P. Nr. 136334) besteht aus einer in mehreren über einander liegenden Windungen hin- und hergeführten endlosen Transportkette, die in einem mit Ventilator und Kühlvorrichtung ausgestatteten Gehäuse angeordnet ist. Der zu trocknende Leim tritt aus einem Rohr in Streifenform aus, fällt auf die auf der Transportkette befestigen Mulden und wird in Windungen durch den Trockenraum geführt.

Zur Werthbestimmung des Tafelleimes ist nach R. Kissling (Z. angew. 1903, 398) die Ermittelung des Glutingehaltes durch Fällung mit Tannin oder durch Bestimmung des Stickstoffs, nicht geeignet, über den technischen Werth einer Leimsorte Aufschluss zu geben. — Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Leimgallerten hat ein aus Kupfer oder Weissblech gefertigter Behälter als Inhalt — die Füllung soll bis zu einer in $^2/_3$ der Höhe befindlichen Marke erfolgen — Wasser von 50° Wärme, welches als Wärmequelle dient. Mittels einer kleinen Heizflamme wird diese Wärme während der Versuchsdauer gleichmässig erhalten. Den Boden eines auf den Behälter deckelartig aufzusetzenden Gefässes bedeckt eine Asbestscheibe, auf der ein ringförmiger Körper für die das Thermometer und die Leimproben enthaltenden kleinen Glascylinder liegt. In kleine Kolben bringt man je 15 g der zu prüfenden Leimproben und 30 g dest. Wasser, setzt ein enges, etwa 1 m langes Steigrohr auf, lässt über Nacht stehen und erwärmt dann in kochendem Wasser bis zur völligen Lösung des Leimes, die durch andauerndes Rundschwenken der Kölbchen möglichst beschleunigt wird. Mit den lauwarmen Leimlösungen beschickt man nun die mit einer ringförmigen Marke versehenen Glascylinderchen, verschliesst diese mit Korkstopfen und stellt sie in den Behälter, dessen Boden ein Messingsieb bildet, über dem zwei mit je 7 Löchern versehene Zwischenböden angeordnet sind. In der Mitte steht der das Thermometer enthaltende Cylinder, dessen Füllung aus einer concentrirten (1 : 1) Lösung besten Lederleims besteht. Den so beschickten Behälter lässt man während 1 Stunde in Wasser stehen, dessen Temperatur auf 15° gehalten wird. Nachdem so das Thermometergefäss und die Probecylinder auf gleiche Temperatur gebracht sind, legt man dieselben schnell in den vorbereiteten Thermostaten und ermittelt den Schmelzpunkt der Leimgallerte. Als solcher gilt der Wärmegrad, bei dem die lothrechte Oberfläche der Gallerte sich deutlich zu neigen beginnt. Je höher der Schmelzpunkt, desto höher der Glutingehalt; überdies gibt diese Methode unmittelbare Auskunft über den Festigkeitsgrad der Leimgallerte, welcher

bekanntlich in manchen Fällen, z. B. bei der Fassverleimung, vorwiegend in Frage kommt. — Bei Prüfung des Tafelleimes lässt sich die Frage, ob ein Leim gut oder schlecht, brauchbar oder unbrauchbar sei, so allgemein gestellt überhaupt nicht beantworten, es sei denn, die in Frage stehende Waare habe eine so minderwerthige Beschaffenheit, dass man sie ohne Weiteres als schlecht, bez. unbrauchbar bezeichnen kann. In der grossen Mehrzahl der Fälle kommt es eben auf den Verwendungszweck an; man wird also nur von einem für diese oder jene Verwendungsart ungeeigneten Leim sprechen können. — In Klebkraft leisten auch geringwerthige Knochenleime Befriedigendes und sind hochwerthigen Lederleimen nahezu ebenbürtig. Wer also nur auf die Klebkraft Rücksicht zu nehmen braucht, hat keine Veranlassung, höherpreisige Lederleimsorten zu verwenden; ihm genügt der gewöhnliche billige Knochenleim des Handels. Bezüglich des Festigkeitsgrades der Gallerte, welcher z. B. bei der Fassverleimung eine bedeutsame Rolle spielt, verhalten sich die Lederleime im Allgemeinen wesentlich günstiger als die Knochenleime, aber manche der letzteren zeigen einen ziemlich hohen Festigkeitsgrad der Gallerte. Bekanntlich spielt hier die Gewinnungsart, das Fabrikationsverfahren eine wesentliche Rolle; je grösser der im Verlaufe desselben in Glutose umgewandelte Procentsatz an Glutin ist, desto geringer wird die Gallertfestigkeit sein, und eben in dieser Hinsicht hat sich die Knochenleimfabrikation ausserordentlich vervollkommnet. — Von besonderer Bedeutung ist auch der Geruch des Leimes, da diese Eigenschaft einen Schluss zu ziehen erlaubt auf die Haltbarkeit, bez. die Neigung des Leimes zum Faulen. Auch in dieser Hinsicht sind die Lederleime den Knochenleimen im Allgemeinen erheblich überlegen, doch kommen neuerdings Knochenleime in den Handel, die sich bezüglich des Geruches den Lederleimen mittlerer Güte ziemlich ebenbürtig verhalten. Endlich ist noch der Säuregehalt des Leimes für manche Verwendungsarten von ausschlaggebender Bedeutung. — Die Ermittelung des Wasser-, Aschen- und Fettgehaltes besitzt im Allgemeinen geringere Wichtigkeit. Untersuchungen haben ergeben, dass sich auch in dieser Hinsicht, und zwar gilt dies besonders vom Fettgehalte, die Lederleime zu ihrem Vortheile von den Knochenleimen unterscheiden, doch haben die neuerdings auf dem Gebiete der Knochenleimfabrikation erzielten Fortschritte das Werthverhältniss nicht unerheblich zu Gunsten der Knochenleime verschoben. Die besten Knochenleime sind den mittelguten Lederleimen jetzt meistens ebenbürtig. Kommt es also auf den Geruch an, werden an die Gallertfestigkeit die höchsten Anforderungen gestellt und soll der Leim möglichst säurefrei sein, so wähle man besten Lederleim. Braucht nur auf die Klebfähigkeit Rücksicht genommen zu werden, so genügen die billigen Knochenleimsorten mittlerer Güte. Zu widerrathen ist entschieden die Verwendung von Mischleim, da dieser im Allgemeinen hinsichtlich seines Preises dem Lederleime, hinsichtlich seiner Beschaffenheit dem Knochenleime nahe steht.

Holzconservirung.

Dämpfen und Trocknen von Holz. Nach E. Körting (D. R. P. Nr. 136 850) sind die die einzelnen Holzmengen aufnehmenden Behälter, welche absatzweise in Dampfkammern eingeführt werden, um das Holz allmählich einer steigenden Temperatur zu unterwerfen, mit biegsamen Rohranschlüssen versehen, welche einerseits mit dem Behälterinnern in Verbindung stehen, andererseits an zu den einzelnen Dampfkammern führende Kanäle derart angeschlossen werden können, dass der Dampf gezwungen ist, seinen Weg durch die in dem Behälter aufgestapelte Holzmenge und durch die Verbindungsleisten in die nächste Dampfkammer u. s. w. zu nehmen.

Zum Feuersichermachen von Holz, Stroh u. dgl. tränkt A. Rodakiewicz (D. R. P. Nr. 138 807) den Stoff mit einer Lösung von 10 bis 20 Th. Kaliumcarbonat und 4 bis 8 Th. Ammoniumborat in 100 Th. Wasser. Beim Erhitzen des Stoffes bildet sich dann leicht schmelzbares Kaliumborat neben Kohlensäure und Ammoniak.

Imprägniren von Holz. Sobald nach J. L. Ferrell (D. R. P. Nr. 141 174) die Imprägnirflüssigkeit, welche an der einen Hirnfläche eines Holzstammes eingepresst wird, an der anderen Hirnfläche in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit ausfliesst, wird der Abfluss an der zweiten Hirnfläche verhindert, der Druck aber fortgesetzt, damit sich die Flüssigkeit radial gleichmässig ausbreitet.

Herstellung eines Imprägnirmittels für Holz. Nach M. Frank (D. R. P. Nr. 139 843) wird Steinkohlentheeröl, welches über 200° siedet, und dem durch Natronlauge alle phenolartigen Stoffe entzogen sind, mit Schwefel, z. B. 5 Proc., so lange auf etwa 220° erhitzt, bis die reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufhört. Das erhaltene schwefelhaltige Product ist mit Benzol mischbar, emulgirt sich mit Seife und dringt unter Druck oder Luftleere in die innersten Poren des Holzes ein.

Verfahren zur Herstellung einer längere Zeit haltbaren Emulsion aus Theeröl und wässeriger Chlorzinklösung des Berliner Holzcomptoir (D. R. P. Nr. 139 441). Eine Mischung aus Steinkohlentheeröl und Chlorzinklösung trennt sich bei ruhigem Stehen schon nach kurzer Zeit in ihre Bestandtheile. Eine längere Zeit haltbare Mischung kann man nach dem vorliegenden Verfahren erhalten, wenn man eine bestimmte Menge Holztheer zusetzt. Zur Herstellung dieser besseren Mischung ist es erforderlich, bei Kochhitze längere Zeit Luft hindurch zu leiten, wodurch sich gewisse Bestandtheile des Holztheers oxydiren, die dann der Mischung die gewünschte Eigenschaft verleihen. Auch ist es wünschenswerth, ein gewisses Verhältniss des Theeröles zum Holztheer nicht zu überschreiten, da bei einem zu hohen Procentgehalt des Theeröles an Holztheer die

Haltbarkeit der Mischung wieder abnimmt. Im Allgemeinen kann der Zusatz von Holztheer zum Theeröl schwanken zwischen 5 bis 50 Proc., je nach der Sorte Theeröl.

Imprägniren von Langhölzern. Nach H. E. Kruskopf (D. R. P. Nr. 135 180) ist der Apparat mit einer Vorrichtung ausgestattet, welche das Untertauchen der Hölzer ermöglicht.

Zum Imprägniren von Holz, Steinen u. dgl. setzt C. Wassermann (D. R. P. Nr. 138 933) das Holz zunächst einem starken Luft- oder Gasdruck aus, z. B. von 5 Atm. $1/2$ Stunde, so dass sich sämmtliche Zellen und Hohlräume des Holzes mit Druckgas füllen, und lässt hierauf die Imprägnirflüssigkeit unter höherem Druck eintreten, worauf der Druck noch höher, bis 15 Atm., gesteigert wird, so dass die Flüssigkeit rascher in die Zellen eindringt. Nach der Imprägnirung wird das Holz durch Aufhebung des Druckes und Anwendung eines Vacuums von dem Ueberschuss der Imprägnirflüssigkeit befreit.

Zum Conserviren des Holzes wird nach G. F. Lebioda (D. R. P. Nr. 144 294) das Holz zunächst getrocknet und dann mit einer Mischung von Agar-Agar und Formaldehyd getränkt. Das getränkte Holz wird dann aber nur unvollständig getrocknet, wodurch ein Ueberschuss an löslichem Formaldehyd in demselben verbleibt, welcher später allmählich an das umgebende Erdreich abgegeben wird und so eine das Holz schützende Schicht darin bildet.

Herstellung eines das Holz gegen die Einwirkung des Feuers schützenden Anstrichs. Nach Angabe der Hausmüllverwerthung München (D. R. P. Nr. 137 971) erhält das Holz zuerst einen Deckanstrich, welcher aus Kieselguhr, Glaspulver und Wasserglaslösung besteht. Auf diesen Grundanstrich wird sodann ein Deckanstrich aufgetragen, der durch Anrühren von gemahlenem Porzellan, Steingut und Kieselguhr mit Wasserglaslösung erhalten wird. Der getrocknete Deckanstrich wird nachträglich noch mit Chlorcalciumlösung behandelt.

Zum Feuersichermachen von Holz tränkt J. L. Ferrel (D. R. P. Nr. 144 500) das Holz entweder durch Kochen in dem Tränkungsmittel oder durch Einspritzen des letzteren in der Faserrichtung mit einer Lösung von basisch-schwefelsaurer Thonerde, welche man durch Absättigen von schwefelsaurer Thonerde mit einem geeigneten Carbonat unter Vermeidung eines bleibenden Niederschlages erhalten hat.

Imprägnirungsflüssigkeit zur Behandlung der Oberfläche der zu prägenden Hölzer nach F. A. Brausil (D. R. P. Nr. 141 827) besteht aus einer Mischung von Borax, Asbest und Wasserglas mit süsser Milch.

Dauerhaftigkeit eines Bauholzes. Um nach J. Schorstein (Baumat. 7, 226) zu ermitteln, wie weit ein Holz noch gesund ist, verfertigt man aus demselben zwei etwa 1 cm hohe Sectoren von anatomisch äquivalenter Beschaffenheit, inficirt das eine davon mit einer

Cultur notorischer Holzpilze, raspelt nach Verpilzung desselben beide Holzstücke für sich, behandelt die Späne des verpilzten wie auch des nicht inficirten Stücks mit 10proc. Natronlauge, filtrirt die beiden Lösungen für sich ab und bringt die Extracte nach Entfärbung derselben in den Polarisationsapparat. Stark verpilzte Hölzer besitzen keine optische Activität mehr, während normale eine ihrem Xylangehalte entsprechende Linksdrehung zeigen.

Imprägnirung von Holz. Lewin (Bayer. Ind. 1903, 91) empfiehlt das Buchner'sche Verfahren, nach welchem das Holz mit Chromsalzen behandelt wird.

Neue Bücher[1]).

E. Buchner, H. Buchner und M. Hahn: Die Zymasegährung. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 12 Mk.

C. Deite: Handbuch der Seifenfabrikation. 2. Bd., 2. Aufl. (Berlin, J. Springer.)

A. Eibner: Zur Geschichte der aromatischen Diazoverbindungen. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 6 Mk.

Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit der Diazoverbindungen für Wissenschaft und Technik ist diese fleissige Arbeit allen Organikern zu empfehlen.

F. Fischer et L. Gautier: Traité de chimie industrielle. 4. édit. française. T. 2. (Paris, Masson & Cp.)

Graebe-Feier. Bericht über die zu Ehren Graebe's auf der Naturforscherversammlung in Cassel am 20. Sept. 1903 veranstalteten Feier. (Genf, Kündig & Sohn.)

Auf S. 62 wird angegeben, dass der Sulfirungsprocess und die dabei angewendete Alkalischmelze zuerst bei der Alizarinfabrikation technisch ausgeführt seien.

In dem Katalog der wissenschaftlichen Ausstellung in St. Louis 1904, welche das Cultusministerium veranstaltet, wird die Sache aber anders — und offenbar richtig — dargestellt, wie die beifolgende Mittheilung aus den historischen Notizen zeigt: „Die Naphtol-Industrie wurde von H. Wichelhaus im Jahre 1869 begründet. Er nahm mit seinem Schüler, L. Darmstädter, ein Patent[2]), durch welches die Darstellung von Naphtalinsulfosäure und α-Naphtol geschützt wurde, um den Betrieb in der Fabrik von Kunheim & Cp. in Berlin einzuführen. Das fabrikmässig dargestellte α-Naphtol diente zuerst zur Herstellung von Naphtolgelb (Dinitro-α-Naphtol). Gleichzeitig liess Wichelhaus in seinem Laboratorium von seinem Schüler, L. Schäffer, das isomere β-Naphtol darstellen, welches zunächst zu der Schäffer'schen Naphtolsulfosäure führte. Die Naphtol-Industrie war die erste, welche ein Phenol durch Kalischmelze herstellte, wie es dann weiter in der Alizarin- und Resorcin-Industrie geschah. Später fanden beide Naphtole viel Anwendung in der Farben-Industrie."

A. Harpf: Die Erzeugung von Holzschliff und Zellstoff. (Wien, M. Perles.)

Die kleine Schrift ist ein Sonderabdruck aus der zur Feier des Regierungsjubiläums des Kaisers Joseph I. herausgegebenen Geschichte der österreichischen Land- und Forstwirthschaft und ihre Industrien 1848 bis 1898. Sie sei bestens empfohlen.

---

1) Der leichteren Uebersicht wegen werden alle Bücher, welche dem Verf. des Jahresberichtes nicht eingeschickt wurden und die, welche nicht besonders empfehlenswerth sind, lediglich mit Titel angeführt. F. Fischer.

2) Vgl. Ber. deutsch. 1869, 507; 1870, 359.

A. Ganswindt: Theorie und Praxis der modernen Färberei. (Leipzig, O. Wigand.)

Der erste Theil umfasst die mechanische Technologie der Färberei, der zweite Theil die chemische Technologie der Färberei. Das Buch ist mit umfassender Sachkenntniss geschrieben und als durchaus gut bestens zu empfehlen.

K. Heumann: Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. 4. Th. Herausgegeben von G. Schultz. 1. Hälfte. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. geh. 30 Mk.

H. Köhler: Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. 15 Mk.

Recht gut und empfehlenswerth.

Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 3. Aufl. 4. Abschn. Pr. 7 Mk.

Das vorliegende Schlussheft des speciellen Theiles dieses für Chemiker, Mediciner und Pharmaceuten bestimmten Handbuches sollte — wie das ganze vortreffliche Werk — in keinem organisch-chemischen Laboratorium fehlen.

G. Lebbin und G. Baum: Das Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900. (Berlin, Guttentag.)

P. Lindner: Atlas der mikroskopischen Grundlagen der Gährungskunde mit besonderer Berücksichtigung der biologischen Betriebscontrole. (Berlin, P. Parey.) Pr. geb. 19 Mk.

Mercerisation, A Pratical and Historical Manual by The Editors of „The Dyer and Calico Printer". (London, Heywood & Cp.)

A. Müller: Die Theorie der Colloide. (Leipzig, F. Deuticke.) Pr. 2 Mk.

Die kleine Schrift gibt eine empfehlenswerthe Uebersicht über die Forschungen, betreffend die Natur des Colloidalzustandes.

R. Nietzki: Die Entwickelungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. (Stuttgart, F. Enke.)

A. Oppel: Die Baumwolle nach Geschichte, Anbau, Verarbeitung und Handel, sowie nach ihrer Stellung im Volksleben und in der Staatswirthschaft. (Leipzig, Duncker & Humblot.) Pr. 20 Mk.

F. Posner: Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie. (Leipzig, Veit & Cp.)

J. Walter: Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation. (Hannover, Gebr. Jänecke.) Pr. 22 Mk.

Das thatsächlich aus der Praxis für die Praxis bearbeitete vortreffliche Buch ist das beste, welches seit Jahren über diese Fabrikation erschienen ist.

Autoren-Register.

Sach-Register.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.

Leipzig,
Walter Wigand's Buchdruckerei.

